

DEISE MARIA PEREIRA DE OLIVEIRA SANTOS

**CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS  
CONTENDO O HETEROCICLO  
[1,2,3]-TRIAZOL 1,4-DISSUBSTITUÍDO**

Dissertação Submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade  
Federal de Santa Catarina para Obtenção do  
Grau de Mestre em Química.  
Área de concentração: Química Orgânica  
Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

FLORIANÓPOLIS  
2006

---

**“CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS CONTENDO O  
HETEROCICLO [1,2,3]-TRIAZOL 1,4-DISSUBSTITUÍDO”**

**Deise Maria Pereira de Oliveira Santos**

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

---

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo  
Orientador

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. César Zucco – UFSC

---

Prof. Dr. Ricardo José Nunes – UFSC

---

Dr. Fernando Ely – Cempra

Florianópolis, 23 de fevereiro de 2006.

“Aprendamos a sonhar, senhores, pois  
então talvez nós percebamos a verdade”.

August Kekulé, 1865.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Profi. Dr Hugo Gallardo pela orientação, cobranças e , em especial, pela sua amizade, durante a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. César Zucco e Dr. Ricardo José Nunes pelas valiosas sugestões ao trabalho.

Aos companheiros de laboratório: Molin, Rodrigo, Bryk, Tiago, André, Eduard, Roberta, Luísa e em especial ao Gilmar pelos conhecimentos trocados.

Ao Fernando Ely pela a amizade, grande ajuda neste trabalho e por aceitar o convite de participar da banca.

As minhas queridas amigas: Carina, Renata, Giselle, Dani, Cris e a minha “cumadre” Adri.

Ao seu Nelson e Dona Ester pelo apoio.

Ao meu amado filho Tales por doar parte de sua infância por este trabalho.

Ao Fabio por me aquecer.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Departamento de Química da UFSC.

## ÍNDICE

<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Classificação dos cristais líquidos.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1.1 Cristais líquidos Termotrópicos.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1.1.1 Classificação das mesofases em cristais líquidos termotrópicos... 5</b>	
<b>1.1.2 Cristais líquidos liotrópicos.....</b>	<b>8</b>
<b>1.2. Aplicações.....</b>	<b>11</b>
<b>1.3 Triazóis.....</b>	<b>11</b>
<b>1.3.1 [1,2,3]-triazóis.....</b>	<b>12</b>
<b>1.4 Reações de cicloadição 1,3-dipolar.....</b>	<b>14</b>
<b>2 Objetivos.....</b>	<b>21</b>
<b>3 Discussão.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Compostos alvos.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2. Síntese e caracterização dos derivados do ácido propiólico.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.1. Resolução estrutural por difração de raio-X.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3 Síntese e caracterização dos derivados do álcool propargílico.....</b>	<b>44</b>
<b>3.4. Comportamento mesomórfico.....</b>	<b>56</b>
<b>4. Conclusão.....</b>	<b>61</b>
<b>5.Parte Experimental.....</b>	<b>62</b>
<b>5.1.Instrumentação.....</b>	<b>62</b>
<b>5.2. Sínteses.....</b>	<b>63</b>
<b>6. Bibliografia.....</b>	<b>74</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Comportamento térmico de um material calamítico. A representação mostra as transições de fase, indo da fase cristal até a fase líquido com o aumento da temperatura. ....	2
<b>Figura 2.</b> Exemplo de cristal líquido termotrópico calamítico.....	3
<b>Figura 3</b> Exemplo de cristal líquido termotrópico discótico.....	4
<b>Figura 4</b> Exemplo de cristal líquido termotrópico tipo-banana (banana-shaped). ....	5
<b>Figura 5</b> Representação esquemática da fase líquida isotrópica (a) e da mesofase nemática (b), onde os constituintes, representados por retângulos, estão orientados segundo uma direção dada pelo vetor <b>n</b> .....	6
<b>Figura 6</b> Formas mais observadas de esmélicas: <b>a</b> mesofase esmélica A (SmA); <b>b</b> mesofase esmélica B (SmB); <b>c</b> mesofase esmélica C (SmC). ....	7
<b>Figura 7</b> Surfactante aniônico derivado de ácido graxo.....	8
<b>Figura 8</b> Comportamento micelar; em <b>a</b> : micela formada pela interação de moléculas anfifílicas em água; em <b>b</b> : tipo de comportamento micelar, bi camada, observado na membrana celular. ....	10
<b>Figura 9.</b> Triazóis parentes derivados do pirrol ou do indol: <b>(1)</b> 1H-[1,2,3]-triazol. <b>(2)</b> 2H-[1,2,3]-triazol <b>(3)</b> 4H-[1,2,3]-triazol. ....	12
<b>Figura 10</b> Rearranjo de Dimroth. A isomerização de cadeia ocorre com abertura e posterior ciclização do anel.....	13
<b>Figura 11</b> Representação genérica do octeto 1,3-dipolar e sua interação com o dipolarófilo com formação do aduto de cinco membros. ....	14
<b>Figura 12</b> 1,3-dipolo com hibridação sp do tipo ânion propargílico.....	15
<b>Figura 13</b> 1,3-dipolo com hibridação sp <sup>2</sup> do tipo alílico. ....	16
<b>Figura 14</b> Orbitais de fronteira e interações orbitales do tipo I e tipo III em uma cicloadição 1,3-dipolar.....	18
<b>Figura 15</b> Ciclo catalítico do Cu(I) em reação 1,3-dipolar entre um alcino terminal e uma azida. ....	19
<b>Figura 16</b> Espectro de infravermelho, em pastilha de KBr, da 1,3-diazidobenzeno. Os valores das frequências estão em cm <sup>-1</sup> . ....	25

- Figura 17** Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , da mistura de régio-isomêros 1,4 e 1,5- substituído obtida para a primeira síntese do anel [1,2,3]-triazol. .... 27
- Figura 18** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto produto final **III**, 1,3-bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloifenila]benzeno. .... 31
- Figura 19.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , do produto final **III**, 1,3-bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloifenila]benzeno. .... 32
- Figura 20** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto produto final **Ia**, 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloifenila. .... 33
- Figura 21.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do composto produto final **Ia**, 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloifenila. .... 34
- Figura 22** Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$  do produto da reação de cicloadição entre o alquino **9** e a azida **3**. .... 36
- Figura 23** Resolução da estrutura do composto **Ia**, 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloifenila, feita por difratometria de raios-X. .... 37
- Figura 24** Par formado por interações bifurcadas carbonila-hidrogênio-hidrogênio na estrutura cristalina do composto 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloifenila. .... 39
- Figura 25** Condição de coplanaridade entre o grande plano I e o plano II ..... 40
- Figura 26** Otimização estrutural usando a condição de menor energia. (CS Chem3D Pro, MM2 minimized energy of pi bond orders and steric energy summarized). .... 41
- Figura 27** Estrutura tridimensional da rede formada pelas moléculas no estado sólido. .... 42
- Figura 28** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **6** 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído ..... 47
- Figura 29** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto produto final **IV**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,4-fenilenodiamino. .... 49
- Figura 30** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto produto final **IV**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,4-fenilenodiamino. .... 50
- Figura 31** Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do composto produto final **V**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,3-fenilenodiamino. Em **a** mostra-se a parte aromática expandida e em **b** a expansão dos hidrogênios  $\alpha$  ao oxigênio da cadeia alifática. .... 51
- Figura 32** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto produto final **V**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,3-fenilenodiamino. .... 53

**Figura 33** Três possíveis conformações, **a**, **b** e **c** para o composto **V**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,3-fenilenodiamino. Observe que as configurações apresentadas são para o isômero trans.**Erro! Indicador não definido.**

**Figura 34** Espectro de hidrogênio e região aromática expandida do composto **VI** 4-deciloixifenil-[1-(4-deciloixifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-amina. .... 54

**Figura 35** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do composto **VI**, 4-deciloixifenil-[1-(4-deciloixifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-amina..... 55

**Figura 36** Comportamento mesomórfico para o composto 3-(4-heptiloixifenil)carboxi-5-(4-deciloixifenil)isoxazol, isogeométrico com o homólogo **la**, da série I..... 57

**Figura 37** Mesofase esmética C, exibindo textura Schlieren, observada nos produtos finais: em **a** e **d** são mostradas duas fotos de microfotografia do composto **V**, em **a** à 124,0 °C e em **b** à 116,8°C, ambas com ( 33x ) de aumento; em **b** e **c** são mostradas duas fotos de micrografia do composto **la**, em **b** à 132,5°C, (33X) e em **c** à 152,3°C, (66X). .... 60



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> 1,3-dipolos com hibridação $sp$ do tipo ânion propargílico. ....	16
<b>Tabela 2</b> 1,3-dipolos com hibridação $sp^2$ do tipo ânion alil. ....	17
<b>Tabela 3</b> Dados cristalográficos de refinamento da estrutura do composto Ia, 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloxi-fenila. ....	38
<b>Tabela 4</b> Ângulos de torção selecionados ( ° ) em Ia. ....	40
<b>Tabela 5</b> Comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligação do anel [1,2,3]-triazol do composto 10b, 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloxi-fenila. ...	43
<b>Tabela 6</b> Temperaturas de transição de fase e valores de entalpia de transição para os homólogos das séries I e III. As temperaturas de transição em graus Celcius e entalpias em $\text{kJ.mol}^{-1}$ .....	56
<b>Tabela 7</b> Temperaturas de transição de fase e valores de entalpia de transição para a de compostos derivados do ácido propiólico, série IV. As temperaturas de transição em graus Celcius e entalpias em $\text{kJ.mol}^{-1}$ .....	58

---

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1</b> Séries homólogas alvo deste trabalho.....	22
<b>Esquema 2</b> Rota sintética para obtenção do composto 1-azido-4-deciloifenilbenzeno( <b>3</b> ).....	24
<b>Esquema 3</b> Rota sintética seguida para obtenção do intermediário chave. ....	26
<b>Esquema 4</b> Rota sintética final adotada para obtenção dos intermediário chave <b>7</b> , <b>8</b> , e <b>9</b> . ....	29
<b>Esquema 5</b> Rota sintética para obtenção dos produtos finais Ia, Ib e III .....	30
<b>Esquema 6</b> Rota sintética da reação entre a azida <b>3</b> e o alquino <b>9</b> .....	35
<b>Esquema 7</b> Estruturas ressonantes originadas do movimento eletrônico na parte central da molécula. ....	41
<b>Esquema 8</b> Rota sintética da reação entre a azida <b>3</b> e o álcool propargílico, formando o intermediário 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído ( <b>6</b> ) ...	44
<b>Esquema 9</b> Rota sintética da reação entre 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído ( <b>6</b> ) e as respectivas arilaminas. ....	47

## LISTA DE ABREVIATURAS

Cr – cristal

N – nemática

Sm – esmética

DCC – N, N-diciclo-hexilcarboimida

DMAP – N,N-dimetilaminopiridina

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

TEA – Trietilamina

LUMO – Orbital molecular desocupado de menor energia

HOMO – Orbital molecular ocupado de maior energia

N – Nemático

I – Líquido isotrópico

IV – Infravermelho

RMN – Ressonância magnética nuclear

TMS – Trimetilsilano

p.f. – ponto de fusão

CCD – Cromatografia em camada delgada

## RESUMO

A síntese e as propriedades térmicas de cinco séries homólogas de compostos calamíticos lineares e não lineares, contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol-1,4-dissubstituído no núcleo rígido, são descritas. A metodologia empregada utilizando catálise por cobre (I) mostrou-se eficiente para síntese do intermediário 1-(4-alcoxifenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído e dos produtos finais n-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-alcoxifenila]benzeno. Todas as séries apresentaram comportamento esmetogênico C, com exceção do composto homólogo da série III, que não apresentou comportamento líquido cristalino. Pode-se constatar que os precursores são adequados para o desenvolvimento de mesomorfismo.

Palavras-chaves: cristais líquidos, [1,2,3]-triazol, catálise por cobre(I).

## ABSTRACT

The synthesis and thermal properties of five compounds containing the 1,4-disubstituted heterocycle [1,2,3]-triazole in the core are described.

The synthetic methodology used by Copper(I)-Catalyzed was efficient for the synthesis of the desired intermediate 1-(4-alkoxyphenyl)-[1,2,3]-triazole-4-carbaldehyde and the final products n-[1-(4-deciloxyphenyl)-[1,2,3]-triazol-4-acetate de 4-alkoxyphenyl]benzene. All compounds showed smectogenic behavior exception the compound III. The precursors are adequate for the development of mesomorphism.

Keywords: liquid crystals, [1,2,3]-triazole, Copper(I)-Catalyzed.

## 1 Introdução

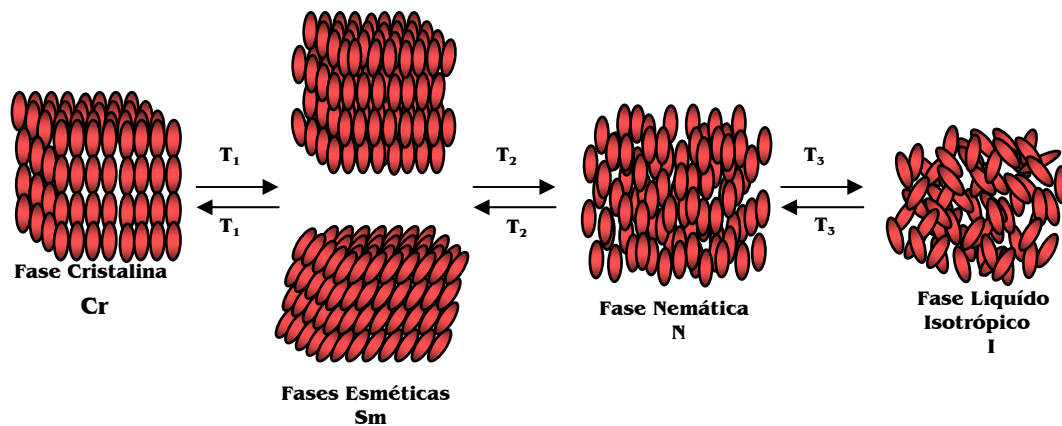
O primeiro a observar o comportamento líquido cristalino não foi um químico ou um físico e sim um botânico, Friedrich Reinitzer, que em 1888 observou um fenômeno colorido que ocorria ao fundir ésteres de colesterol. Friedrich descreveu também que a substância apresentava um “ponto de fusão duplo”. Na mesma época, em 1890, Otto Lehmann observou que o oleato de amônio e o *p*-azoxianisol apresentavam comportamento semelhante <sup>(1)</sup>.

Denomina-se de cristal líquido o estado intermediário entre um líquido ordinário e um sólido tri dimensional, *figura 1.1*. Nome dúbio, por unir características de líquido e de sólidos, por exemplo, fluidez e birrefringência respectivamente, os cristais líquidos são considerados o quarto estado da matéria. Além disso, estão em um lugar de destaque na ciência de materiais, e seu estudo gera conhecimento não só em química, onde faz uma conexão entre estrutura química e propriedades físicas, mas também na ciência como um todo, estando conhecidamente envolvidos em muitos processos biológicos. Suas aplicações tecnológicas são variadas indo de mostradores digitais a sensores de temperatura, mas, sem dúvida, a tecnologia de displays é seu mais famoso uso.

Em um sólido cristalino as unidades da fase (íons, moléculas, por exemplo) estão em um arranjo ordenado em três dimensões, ou seja, possuem uma orientação e uma posição dentro de uma célula unitária. Em um líquido isotrópico as unidades perdem tal arranjo e se encontram aleatoriamente dispersas no espaço.

Em um cristal líquido a ordem posicional é parcial ou totalmente perdida, porém a ordem orientacional é mantida. Devido a tal arranjo, os cristais líquidos apresentam propriedades físicas de sólido cristalino, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez, sendo esse o motivo pelo

qual Otto Lehmann designou o nome de cristal líquido pela primeira vez e este nome persiste até os dias de hoje<sup>(2)</sup>.



**Figura 1** Comportamento térmico de um material calamítico. A representação mostra as transições de fase, indo da fase cristal até a fase líquido com o aumento da temperatura.

## 1.1 Classificação dos cristais líquidos

Uma fase líquido-cristalina é referida, na maior parte das vezes, como mesofase e seu comportamento é designado como comportamento mesomórfico; as unidades que compõem a fase são chamados mesógenos. Os cristais líquidos são classificados em duas grandes classes: cristais líquidos liotrópicos e cristais líquidos termotrópicos, e o que varia de uma classe a outra são as unidades geradoras de mesomorfismo e a forma pela qual as transições ocorrem.

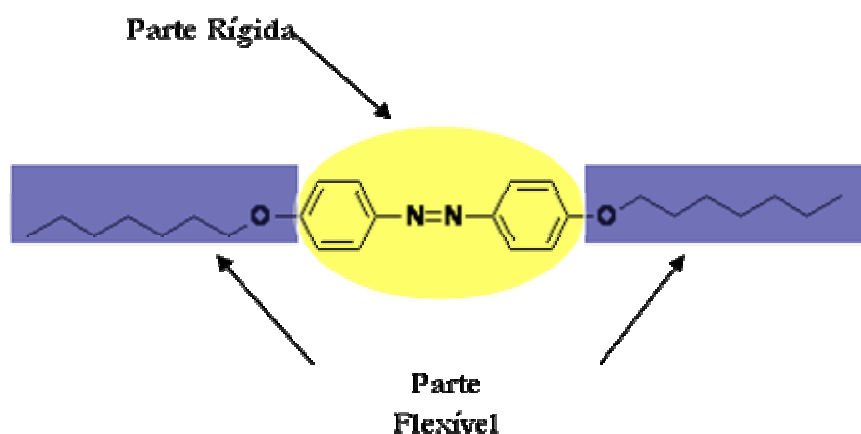
### 1.1.1 Cristais líquidos Termotrópicos.

Os cristais líquidos termotrópicos são designados assim, pois seu comportamento mesomórfico é induzido devido à variação de temperatura.

Observa-se a presença de mesofase quando se funde um sólido cristalino ou mesmo quando se resfria um líquido isotrópico.

Os cristais líquidos termotrópicos foram classificados mediante sua forma em dois grupos principais, calamíticos e discóticos. A anisotropia geométrica é uma constante em um cristal líquido termotrópico, uma das dimensões é sempre muito maior do que a outra, e isso é comprovadamente um dos fatores que induz o mesomorfismo.

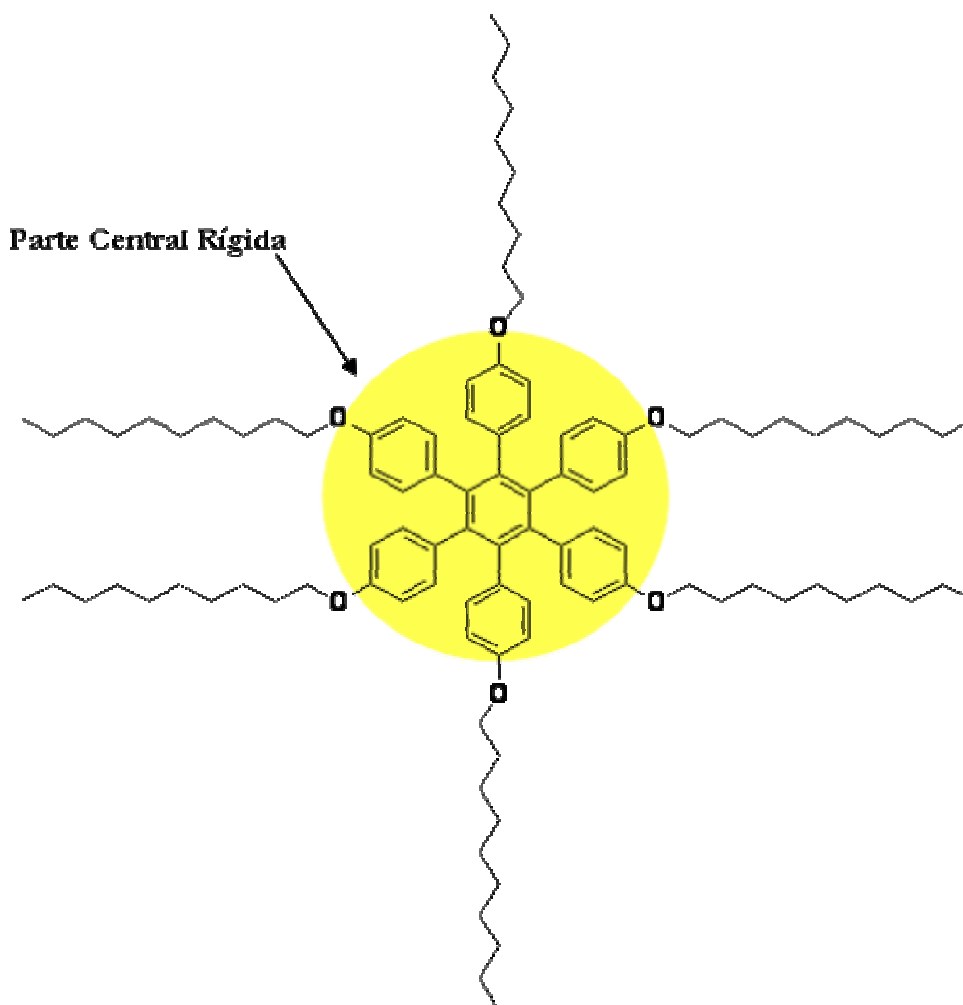
Um cristal líquido termotrópico calamítico possui moléculas em forma de bastão, onde uma fração do seu comprimento é rígida e apresenta uma forma alongada. A **figura 2** mostra a estrutura geométrica de um cristal líquido termotrópico calamítico.



**Figura 2.** Exemplo de cristal líquido termotrópico calamítico.

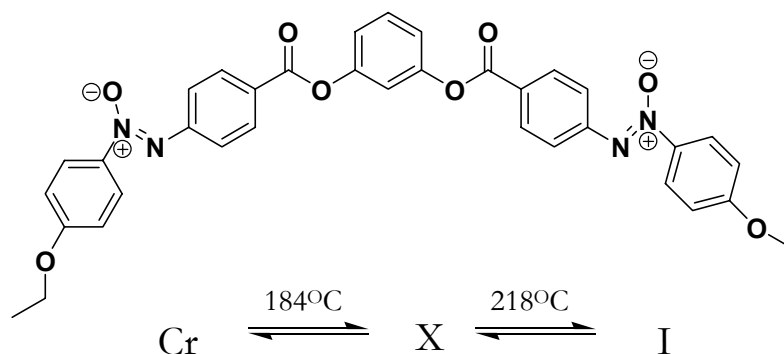
Um cristal líquido termotrópico discótico possui forma de disco, sendo que a rigidez da parte central das moléculas é essencial. A **figura 3** mostra um exemplo de cristal líquido termotrópico discótico.





**Figura 3** Exemplo de cristal líquido termotrópico discótico.

Mais recentemente vem sido estudada uma nova classe de compostos chamados cristais líquidos não convencionais. Eles foram descobertos há cerca de 70 anos por Vorlander, que preparou compostos derivados do benzeno meta-substituído. Tais compostos possuem forma curvada, “bent-core”, e têm sido muito estudados devido à descoberta de Takezoe de que alguns compostos aquirais desse tipo podem formar mesofases ferroelétricas, propriedades essas só conhecidas até então para compostos contendo centro estereogênicos. Compostos como esses que Takezoe descobriu levam o nome de *banana-shaped* ou forma de banana. A *figura 1.6.* ilustra uma molécula tipo-banana <sup>(5)</sup>.

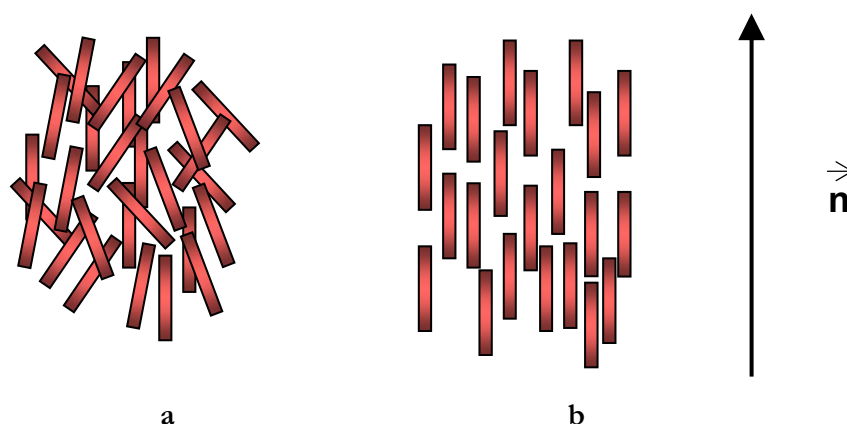


**Figura 4** Exemplo de cristal líquido termotrópico tipo-banana (banana-shaped).

### 1.1.1.1 Classificação das mesofases em cristais líquidos termotrópicos.

#### Mesofase Nemática (N)

A mesofase nemática caracteriza-se por ter somente ordem orientacional de longo alcance, mas nenhuma ordem translacional <sup>(6)</sup>. Seus constituintes não formam camadas nem possuem ordem posicional; por conta disso ela é a mais fluídica das mesofases e a de menor viscosidade. Em um diagrama de fases é a que mais se aproxima do líquido isotrópico, sendo que a maior diferença entre ambas é que na mesofase nemática as moléculas estão orientadas, em média, em uma dada direção preferencial, e no líquido isotrópico não. Esse alinhamento é definido por um vetor  $n$  diretor de eixo, que é o responsável pela indicação da direção preferencial na quais as moléculas constituintes da mesofase se encontram. A **figura 5** ilustra a diferença crucial entre a fase nemática e a fase líquida isotrópica.



**Figura 5** Representação esquemática da fase líquida isotrópica (**a**) e da mesofase nemática (**b**), onde os constituintes, representados por retângulos, estão orientados segundo uma direção dada pelo vetor  $\vec{n}$ .

A adição de um centro estereogênico a uma molécula geradora de mesomorfismo nematogênico faz com que o vetor  $\vec{n}$  sofra uma torção helicoidal. Quando isso ocorre a mesofase passa a se chamar mesofase colestérica ou somente mesofase nemática quiral ( $N^*$ ). O nome mesofase colestérica é devido ao fato do primeiro cristal líquido a exibir tal comportamento ser derivado do colesterol; porém, o correto é se referir a mesofase como nemática quiral<sup>(8)</sup>.

## Mesofase Esmética (Sm)

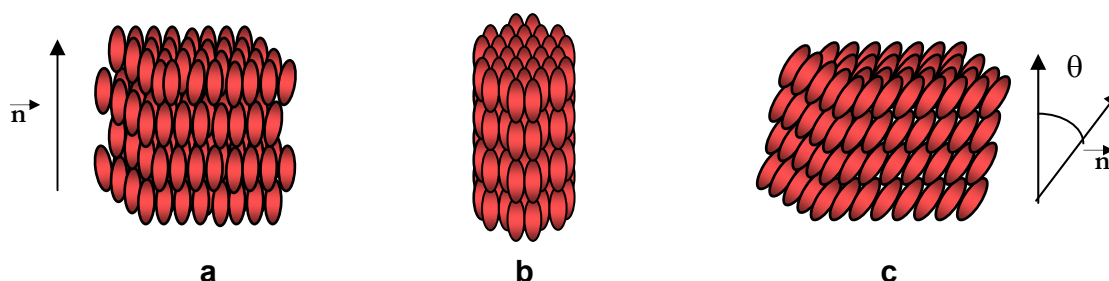
A mesofase esmética é mais organizada que a mesofase nemática. Nela as moléculas além de possuírem ordem orientacional possuem também ordem posicional em pelo menos uma dimensão. Isso faz com que seus constituintes formem camadas (estratificação). Como a força que une as camadas é menor que as forças laterais entre as moléculas, as camadas podem deslizar uma sobre as outras. Essa mesofase se apresenta mais viscosa que a nemática e, em um diagrama de fases, está mais próxima do sólido cristalino.

Existe um variado polimorfismo esmetogênico. A relação entre as camadas e o vetor  $\mathbf{n}$ , bem como o seu arranjo espacial, designa qual tipo de mesofase esmética é encontrada no material <sup>(7-9)</sup>. Dentre os muitos tipos existentes os mais comuns são:

**Mesofase esmética A (SmA):** é a mais simples das mesofases esméticas e foi a primeira a ser descoberta. Nela as moléculas se encontram em um arranjo perpendicular ao plano de cada camada conforme **figura 6a**. Devido à simetria rotacional das moléculas em torno do eixo perpendicular à camada, ela é uniaxial, ou seja, existe apenas uma única direção em que todas as ondas de luz de uma determinada frequência se propagam com a mesma velocidade <sup>(10)</sup>.

**Mesofase esmética B (SmB):** possui um longo alcance tridimensional. Seus constituintes estão dispostos em camadas e o plano das camadas é perpendicular aos eixos moleculares; além disso, as unidades possuem alguma ordem posicional dentro dessas camadas o que confere um empacotamento hexagonal, **figura 6b** da mesma forma como a mesofase esmética A, esse tipo é uniaxial.

**Mesofase esmética C (SmC):** pode ser considerada como uma variação da mesofase esmética A. Nela o vetor diretor  $\mathbf{n}$  forma um ângulo (diferente de  $90^\circ$ ) com relação à normal, dando uma inclinação aos constituintes dentro das camadas, **figura 6c**. Essa mesofase apresenta biaxialidade óptica, ou seja, a velocidade com que a luz se propaga é diferente nas duas direções.



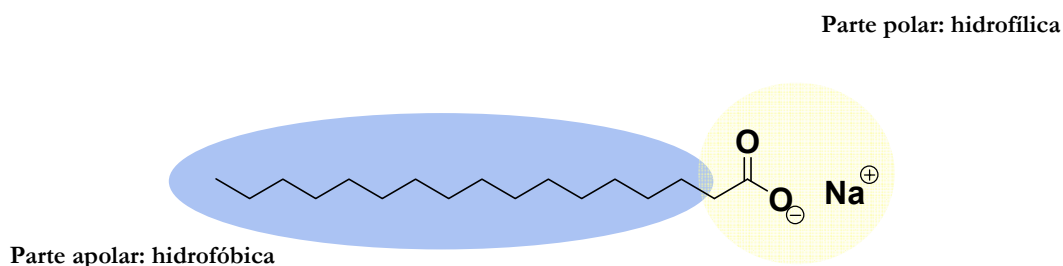
**Figura 6** Formas mais observadas de esméticas: **a** mesofase esmética A (SmA); **b** mesofase esmética B (SmB); **c** mesofase esmética C (SmC).

### 1.1.2 Cristais líquidos liotrópicos.

As primeiras observações dessas estruturas foram feitas em 1950 por Elliott e Ambrose. Eles observaram a formação de uma fase líquida birrefringente dissolvendo-se poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio.

Surfactantes são moléculas com duas regiões distintas: uma parte polar (hidrofílica) também chamada de cabeça e uma parte apolar (hidrofóbica) conhecida por cauda. A parte polar é solúvel em água e a parte da cauda, apolar, se auto-associa de forma que diminua a energia do sistema.

Uma variedade de grupos pode formá-los podendo o surfactante ser aniônico, catiônico, switteriônico (dipolar) ou não-iônico dependendo da carga que o grupo da cabeça tem. A parte apolar geralmente é composta por um ou mais grupos alquil, porém outros grupos como perfluorcarbonatos ou polidimetilsilanos também são relatados. A **figura 7** mostra a estrutura de surfactante aniônico.

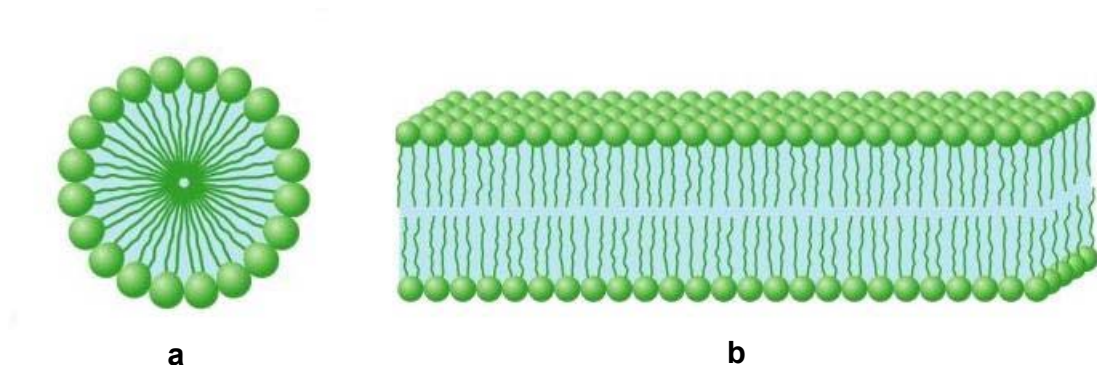


**Figura 7** Surfactante aniônico derivado de ácido graxo.

Quando os surfactantes são dissolvidos em água eles interagem entre si e, em uma concentração definida, formam agregados denominados micelas. Esses agregados são os blocos de construção de uma fase líquido-cristalina, mas isso só ocorre em altas concentrações. A concentração em que ocorre a formação das

micelas é chamada concentração micelar crítica (CMC) e está diretamente ligada à formação de uma mesofase liotrópica. É importante ressaltar que a concentração micelar crítica não é um ponto crítico e a formação de micelas ocorre em uma pequena faixa de concentração; elas, as micelas, somente são formadas quando a solubilidade do surfactante é maior ou igual na água do que nelas (micelas). O que governa esse fenômeno é o que se chama efeito hidrofóbico <sup>(3)</sup>, este termo descreve a interação que solutos não-polares possuem em água. Kronberg propôs que esse efeito é regido por dois fatos principais, o primeiro está na ordem das moléculas de água ao redor do hidrocarboneto e o segundo é que a água precisa de energia para formar uma cavidade em sua rede para abrigar o soluto não polar. Uma importante consequência disso é que o efeito hidrofóbico é diretamente proporcional à área hidrofóbica de contato entre o soluto e a água. Usando esse conceito é possível estimar um valor aproximado para a concentração crítica micelar.

Para cristais líquidos a concentração crítica micelar é a concentração na qual a partir dela ocorre a formação de dispersão do cristal líquido em água, portanto, os cristais líquidos liotrópicos podem ser considerados como um sistema químico compostos por dois ou mais constituintes, cuja a unidade geradora de mesomorfismo são micelas. Na **figura 8** é mostrado alguns comportamentos micelares.



**Figura 8** Comportamento micelar; em **a**: micela formada pela interação de moléculas anfifílicas em água; em **b**: tipo de comportamento micelar, bi camada, observado na membrana celular.

Observando pontualmente as micelas, nota-se que elas estão em equilíbrio com o meio de modo que as moléculas anfifílicas ficam em constante movimento, estando ora na micela, e ora livre no solvente, fazendo com que as micelas mudem constantemente de tamanho e forma em resposta às variações de temperatura ou pressão <sup>(4)</sup>.

A importância dessa classe de cristais líquidos deve-se basicamente às pesquisas de cunho fundamental onde, por exemplo, investigam-se a estrutura micelar das fases liotrópicas e a termodinâmica de transições de fase, entre outras. Outro fator importante é o aspecto multidisciplinar em áreas como a biologia, devido à similaridade que estas fases liotrópicas têm com a membrana celular e com as estruturas no interior da célula.

Os principais fatores que interferem no uso desse tipo de cristal líquido no âmbito tecnológico são a evaporação dos solventes, baixa anisotropia, dielétrica e diamagnética, e baixa birrefringência.

Nos cristais líquidos liotrópicos as transições de fase podem ocorrer por variações de temperatura, da pressão e da concentração relativa dos compostos.

## 1.2 Aplicações

*Cristais líquidos* têm se tornado a “menina dos olhos” dos materiais eletrônicos orgânicos da nossa era, estimulados pelo crescente avanço tecnológico dos *displays*, que envolve uma variedade de classes de novos materiais, os quais vão de sistemas de baixo peso molecular a poliméricos quirais ou aquirais, com propriedades foto e eletroativas para seu uso também em dispositivos eletroluminescentes<sup>(11,12)</sup>.

A maioria dos *displays* empregado em calculadores e outros mostradores de informação são feitos de cristais líquidos nemáticos, uma vez que esse tipo de material possui uma rápida resposta a campos elétricos<sup>(13,14)</sup>. A importância dos *displays* está em que ele adiciona um elevado valor agregado aos equipamentos e sistemas que os utilizam<sup>(15)</sup>.

Devido a sua estrutura ser perturbada por pequenas variações de temperatura alguns cristais líquidos têm sido usados na construção de sensores de temperatura de alta precisão. Dentre tantas aplicações dos cristais líquidos pode-se citar: diagnósticos de doenças como o câncer, estudo da ação de drogas no organismo, sensores químicos, detectores de radiação eletromagnética, etc.

## 1.3 Triazóis

Triazóis são anéis heterociclos de cinco membros substituídos de três heteroátomos átomos de nitrogênio. São dois seus isômeros: o [1,2,4]-Triazol, onde os átomos de nitrogênio estão nas posições 1, 2 e 4 do anel, e o [1,2,3]-triazol onde os átomos de nitrogênio estão nas posições 1, 2 e 3.

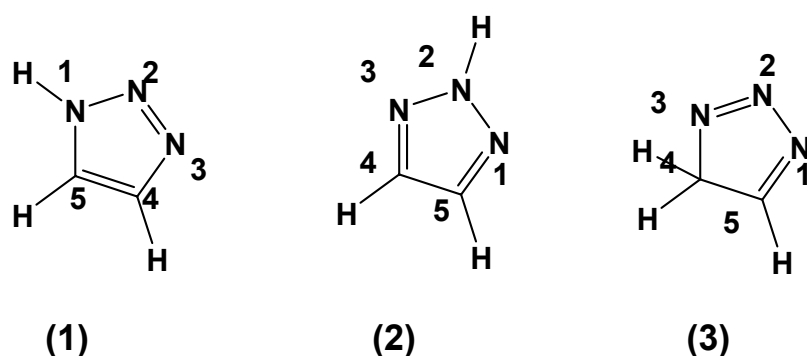
O presente trabalho se resumiu ao isômero [1,2,3]-Triazol sendo, portanto, necessário recorrer-se à literatura para uma descrição mais detalhada do outro isômero<sup>(16)</sup>.



### 1.3.1 [1,2,3]-triazóis.

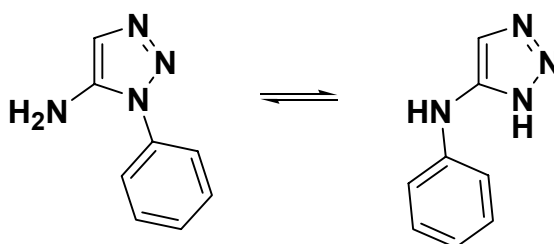
Foi em 1888 que Pechmann, assistente de Bayer, sintetizou e caracterizou pela primeira vez o heterociclo [1,2,3]-triazol, em um composto que levou o nome de “ozotriazone”. Desde o meado do século passado até o presente, os estudos sobre os [1,2,3] vem tendo um expressivo aumento, principalmente nos últimos quinze anos. Isso se deve ao seu grande leque de aplicações, principalmente sua atividade biológica tais como anti-HIV, antiepilética e antibactericida, ou até suas atividades não biológicas como inibidoras de corrosão<sup>(17-19)</sup>.

O [1,2,3]-triazol não ocorre na natureza, sendo totalmente de origem sintética. Seu sistema pode ser descrito formalmente como derivado do pirrol ou do indol por troca de dois carbonos por dois átomos de nitrogênio. Os compostos “parentes” formados podem ser classificados em termos de sua fórmula constitucional **(1)-(3) figura 9**. Os compostos se diferem somente pela posição do H, prototropismo, os compostos **(1)** e **(2)** podem ser considerados como sistemas heteroaromáticos, o composto **(3)**, também chamado de isotriazol, não é aromático e raramente é descrito na literatura<sup>(20)</sup>.



**Figura 9.** Triazóis parentes derivados do pirrol ou do indol: **(1)** 1H-[1,2,3]-triazol. **(2)** 2H-[1,2,3]-triazol **(3)** 4H-[1,2,3]-triazol.

Triazóis, são substituídos em N, podem apresentar prototropismo, originando três formas tautoméricas. Medidas do momento de dipolo dos tautômeros indicam que a forma mais estável é o isômero *2H*–[1,2,3]-triazol; em benzeno, a 25°C, cerca de três quartos das espécies constituintes do equilíbrio são do triazol simétrico *2H*. Outra forma de tautomerismo existente nos triazóis é o chamado rearranjo de Dimroth, **figura 10**; esse tautomerismo de cadeia ocorre através de abertura e posterior reciclagem do anel. Tal rearranjo é fortemente influenciado pelos grupos substituintes do anel triazólico e pelo pH do meio.



**Figura 10** Rearranjo de Dimroth. A isomerização de cadeia ocorre com abertura e posterior ciclagem do anel.

Com caráter anfótero, os [1,2,3]-triazóis podem agir como uma base fraca ou ainda como um ácido fraco comparável ao fenol. O caráter ácido ou básico aumenta ou diminui dependendo do substituinte no anel; assim, por exemplo, os triazóis bromados são mais ácidos que os não bromados.

O anel triazólico tem uma reatividade variada, podendo ocorrer várias reações em seu anel. A N-alkilação ocorre e é relatada usando-se reagentes variados como haletos de alquila ou através de reações de Mannich. A orientação depende da natureza dos substituintes e, por vezes, do impedimento do derivado formado <sup>(20)</sup>.

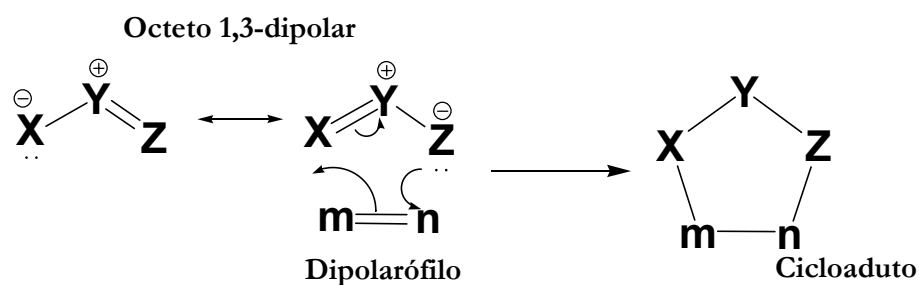
O [1,2,3]-triazol pode ser acilado de maneira usual através de anidridos, por exemplo. As posições 4 e 5 do anel podem ser halogenadas, sendo que na bromação, um excesso de hipobromito leva a substituição da posição N-1.

Os [1,2,3]-triazóis podem ser sintetizados através de varias metodologias. As que mais se destacam são a ciclização [2N+1N], onde um reagente contendo dois átomos de nitrogênio se combina com outro que tem um átomo de nitrogênio, adição de enolatos em azidas, a ciclização de triazinas e as reações de cicloadição 1,3-dipolar. Esta última foi a usada no presente trabalho e será tratada com detalhes, logo a seguir.

## 1.4.Reações de cicloadição 1,3-dipolar

Uma reação de ciclo adição é quando, a partir de duas moléculas insaturadas, obtem-se um composto cíclico. Na formação do ciclo duas novas ligações  $\sigma$  são formadas através de duas ligações  $\pi$ . Há vários tipos de cicloadições sendo a representante mais conhecida a reação de Diels-Alder, que envolve um dieno e um dienófilo, ou seja, uma molécula com dois elétrons  $\pi$  e outra com quatro. Nessa reação é formado um ciclo de seis membros e o número de elétrons envolvidos é expresso pela sentença [4+2].

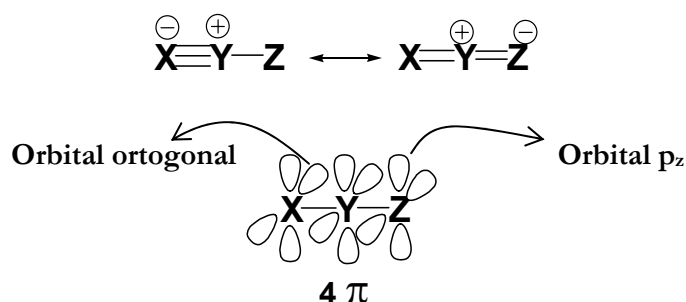
Na formação de heterociclos de cinco membros destaca-se a reação de ciclo adição 1,3-dipolar [4+2]. Nesta reação um dipolo, um octeto 1,3-dipolar, reage com um dipolarófilo, um sistema com múltiplas ligações. A **figura 11** mostra a interação entre o dipolo e o dipolarófilo<sup>(21)</sup>.



**Figura 11** Representação genérica do octeto 1,3-dipolar e sua interação com o dipolarófilo com formação do aduto de cinco membros.

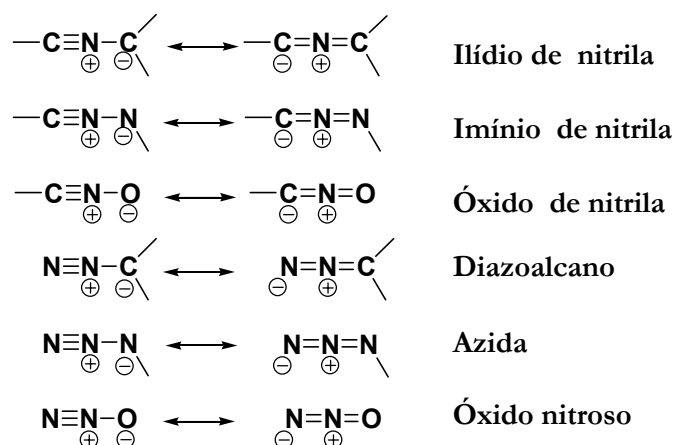
Os 1,3-dipolos podem ter estabilidade variada. Em alguns casos podem ser isolados e guardados, em outros, porém, são altamente reativos e devem reagir *in situ*. Existem duas classificações <sup>(22)</sup> gerais para os dipolos que são referidos através de suas hibridações, são elas.

**Hibridação sp:** São dipolos lineares que se caracterizam por terem um orbital  $\pi$  extra que se encontra no plano ortogonal ao orbital molecular (MO) do plano  $p_z$ , sendo que o átomo central do dipolo limita-se ao Nitrogênio. A **figura 12** representa este tipo de dipolo.

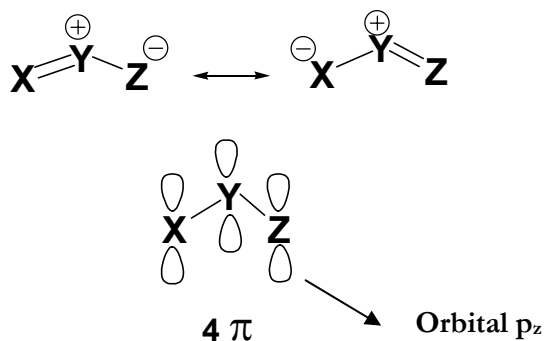


**Figura 12** 1,3-dipolo com hibridação sp do tipo ânion propargílico.

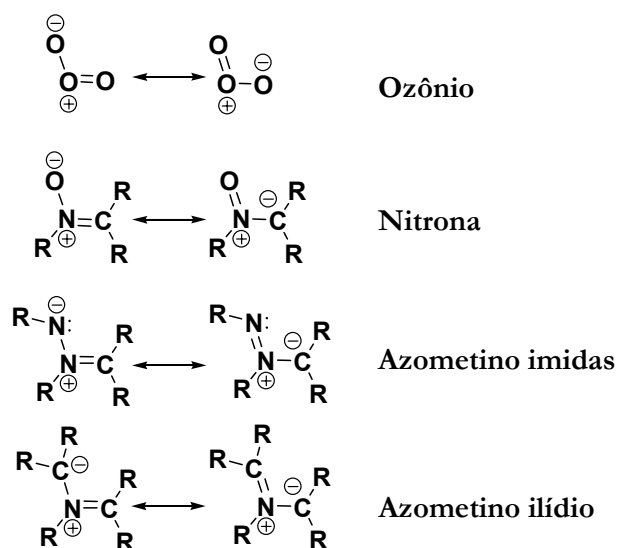
A **tabela 1** mostra exemplos de 1,3-dipolos com hibridação sp do tipo ânion propargil. Observe a geometria linear dos dipolos causada pela hibridação dos mesmos.

**Tabela 1** 1,3-dipolos com hibridação  $sp$  do tipo ânion propargílico.

**Hibridação  $sp^2$ :** São dipolos curvados que se caracterizam por terem quatro elétrons  $\pi$  em três orbitais paralelos  $p_z$ , sendo estes paralelos ao plano do dipolo. O átomo central é variável podendo ser nitrogênio, oxigênio ou enxofre. A **figura 13** representa esse tipo de dipolo.

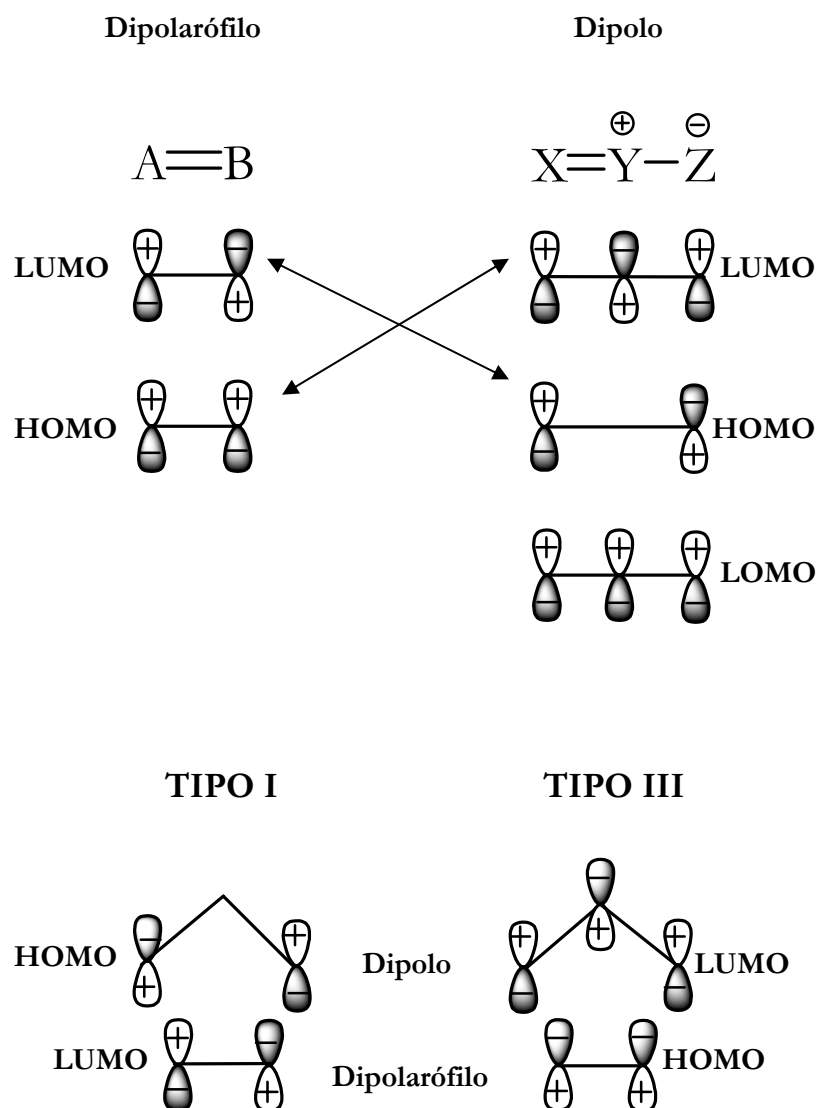
**Figura 13** 1,3-dipolo com hibridação  $sp^2$  do tipo alílico.

A **tabela 2** mostra exemplos de 1,3-dipolos com hibridação  $sp^2$  do tipo ânion alil. Observe a geometria dos dipolos causada pela hibridação dos mesmos.

**Tabela 2** 1,3-dipolos com hibridação  $sp^2$  do tipo ânion alil.

A reação entre o dipolo e o dipolarófilo, geralmente alcinos e alcenos, é correntemente aceita como um processo concertado, ou seja, não há intermediário. Este fato se baseia em evidências experimentais, tais como: reação de segunda ordem com pequena influência da polaridade do solvente e adições de olefinas *cis* ou *trans* são estereoespecíficas. A formação do estado de transição ocorre estando o dipolo em um plano e o dipolarófilo em outro plano paralelo, sendo a interação dada por cima. Esta interação é governada pelos orbitais de fronteira de ambos, sendo a razão entre os produtos da reação muitas vezes variável devido a isso. A Teoria de Orbital Molecular de Fronteira prediz que as interações mais importantes ocorrem entre o Orbital Molecular Desocupado de mais Baixa Energia (LUMO) de um reagente e o Orbital Molecular Ocupado de mais Alta Energia (HOMO) do outro. As combinações possíveis são as interações entre o  $\text{HOMO}_{\text{dipolo}}\text{-LUMO}_{\text{dipolarófilo}}$  (TIPO I) e a  $\text{LUMO}_{\text{dipolo}}\text{-HOMO}_{\text{dipolarófilo}}$  (TIPO III). Qual interação é dominante depende da diferença de energia entre os pares de orbitais. Se a energia das combinações for muito parecida, ambas as interações

são possíveis e são referidas como de TIPO II. A **figura 14** ilustra os orbitais de fronteira e as interações entre o dipolo e o dipolarófilo.



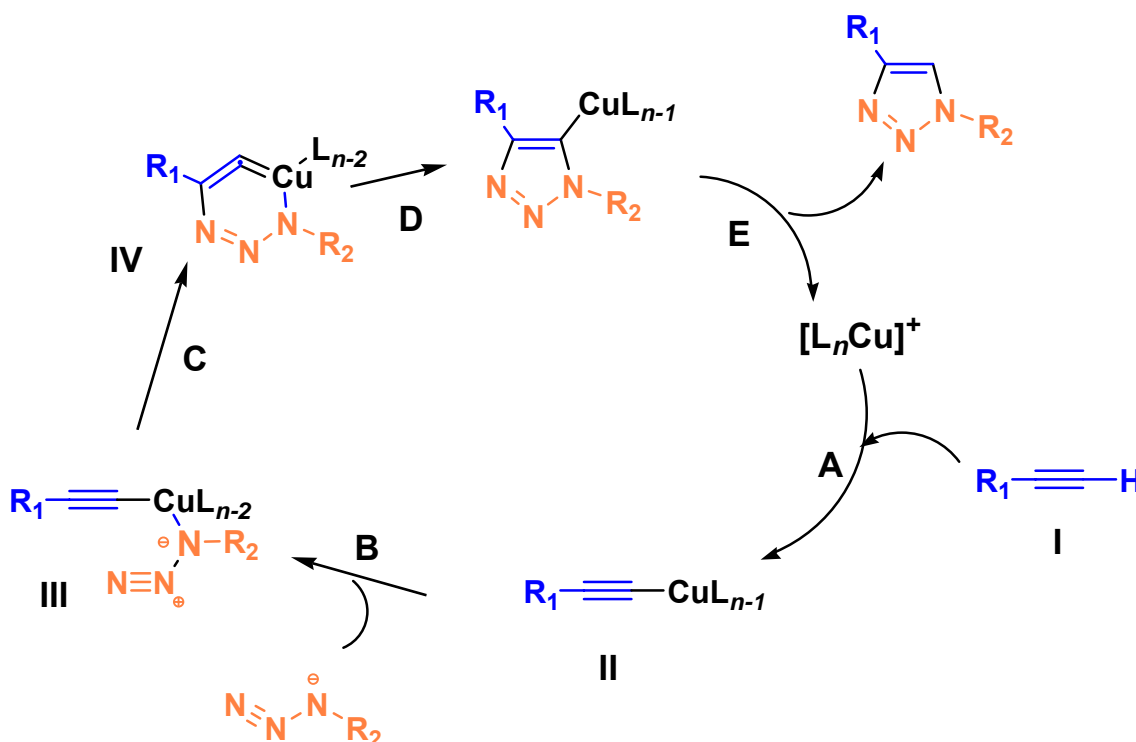
**Figura 14** Orbitais de fronteira e interações orbitales do tipo I e tipo III em uma cicloadição 1,3-dipolar.

Sustamm racionalizou a reatividade em cicloadições desse tipo e demonstrou que as interações que envolviam menos energia são predominantes<sup>(23)</sup>. De modo a se favorecer uma interação, e não outra, a energia dos orbitais moleculares é manipulada através da inclusão de grupos retiradores ou doadores de elétrons, favorecendo o LUMO do dipolarófilo e o HOMO do dipolo.

Por exemplo, a reação entre um alcino não simétrico (dipolarófilo) e uma azida (dipolo) fornecem os dois regioisômeros do [1,2,3]-triazol, o regioisômeros 1,4 e o 1,5- dissustituídos, na proporção de 1:1. Esta falta de regioseletividade é resultado da baixa energia do LUMO da tripla ligação C-C. Desta forma, a reação é controlada simultaneamente através do HOMO e do LUMO do dipolo <sup>(24)</sup>.

De forma a se obter regioseletividade, várias outras pesquisas estudaram o efeito de sais de Cu(I) na catálise das reações de cicloadição 1,3-dipolar entre azidas e alcinos terminais <sup>(25-30)</sup>. Em tais estudos obteve-se somente o isômero 1,4- dissustituído.

O mecanismo da catálise do Cu(I) foi recentemente elucidado por Sharples <sup>(31)</sup>, que propôs que a catálise se dá através da formação de acetilídios de cobre, **figura 15**



**Figura 15** Ciclo catalítico do Cu(I) em reação 1,3-dipolar entre um alcino terminal e uma azida.



A seqüência de etapas tem início com a coordenação da espécie  $[L_nCu]^+$  com o alcino, **etapa A**, gerando o acetilídeo de cobre, **II**. No passo seguinte, **passo B**, o nitrogênio ligado ao carbono substitui um dos ligantes (água ou acetonitrila) do cobre e com isso forma o intermediário **III**. Esta mudança de ligantes é, de acordo com cálculos computacionais, exotérmica e envolve  $0,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  quando o ligante L é acetonitrila e  $2,0 \text{ kcal/mol}$  quando é água. O passo seguinte, **passo C**, envolve o ataque do nitrogênio livre da azida sobre o C-2 do acetilídeo, formando o incomum anel de seis membros, metaciclo de cobre (III), **espécie IV**. A formação do anel é um passo endotérmico que envolve  $8,3 \text{ kcal/mol}$  e a barreira de energia calculada para o mesmo é de  $14,9 \text{ kcal/mol}$  quando L igual a acetonitrila; quando L é igual a água esses valores sobem para  $12,6 \text{ kcal/mol}$  e  $18,7 \text{ kcal/mol}$ , respectivamente. Esses valores de barreira de energia podem ser considerados baixos quando comparados com os valores da mesma reação não catalisada que são  $25,7$  e  $26,0 \text{ kcal/mol}$ , respectivamente para a acetonitrila e para água. Isso explica a enorme taxa de aceleração da reação catalisada por cobre (I), que pode chegar de 7 a 8 vezes quando comparadas com a reação puramente térmica. O passo seguinte de contração do anel, **passo D**, envolve uma barreira pequena de energia  $3,2 \text{ kcal/mol}$  quando o ligante é água. A proteólise de **V** fornece o produto 1,4-dissubstituído como único produto.

## 2 Objetivos.

- ✓ Síntese de cristais líquidos termotrópicos contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol derivados do álcool propargílico e do ácido propiólico;
- ✓ Caracterizar os intermediários sintéticos bem como os produtos finais através de suas propriedades físicas, por espectroscopia no Infra-vermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio e carbono.
- ✓ Determinação das temperaturas de transição e das texturas mediante microscopia de luz polarizada;
- ✓ Determinação das temperaturas e energias das transições de fase por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

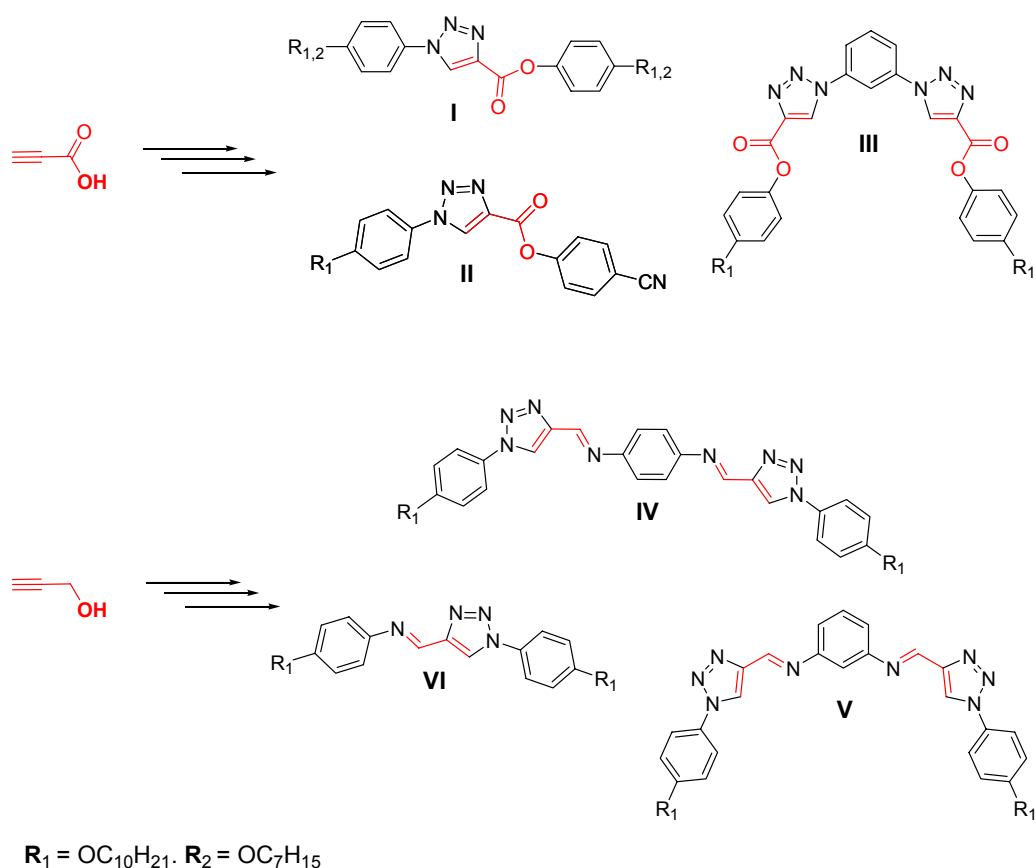
### 3 Discussão.

#### 3.1 Compostos alvos.

Tendo como objetivo sintetizar compostos contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol, selecionou-se o álcool propargílico e o respectivo ácido como precursores, pois estes contêm a unidade acetilênica necessária para a síntese desejada.

Essa escolha foi de grande valia, pois o número de etapas para obtenção dos alvos foi diminuído, com isso aumentando o rendimento do produto final e evitando o uso de reagentes e solventes.

A partir do álcool propargílico e do ácido propiólico foram planejados seis compostos finais de derivados do heterociclo [1,2,3]-triazol, conforme **esquema 1**.



**Esquema 1** Séries alvo deste trabalho.

### 3.2. Síntese e caracterização dos derivados do ácido propiólico.

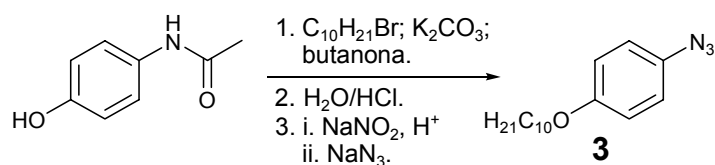
Poucos trabalhos envolvendo cristais líquido com o heterociclo [1,2,3]-triazol são relatados pela literatura. Um recente trabalho comprovou <sup>(32)</sup> o grande potencial deste heterociclo na formação e estabilidade de mesofases. A introdução de um heterociclo no núcleo rígido da molécula muda sua polarizabilidade e polaridade fazendo com que as mesmas adquiram comportamentos térmicos diferenciados.

As sínteses foram divididas em três partes. A primeira foi a síntese das azidas aromáticas para serem que são usadas como dipolo na reação de ciclo adição 1,3-dipolar, a segunda foi a esterificação do ácido propiólico e a terceira a oxidação do álcool propargílico sendo os mesmos usados como dipolárofilos na ciclo-adição .

O ácido foi usado de forma a se introduzir um grupamento carboxiloxi como unidade de conexão no núcleo rígido. Esse grupamento muda o empacotamento molecular bem como a polaridade da unidade de conexão, diminuindo assim as temperaturas de transição dos compostos.

O álcool propargílico, além de ser fonte do alquino utilizado, foi oxidado a aldeído que é um intermediário versátil para várias reações. Nesse caso, ele foi usado como precursor das bases de Shiff, iminas, que são conhecidas como indutoras de mesomorfismo, pois conferem um equilíbrio favorável das forças intermoleculares laterais e terminais.

O primeiro intermediário sintetizado foi a azida aromática. Para tal segue-se o **esquema 2**.



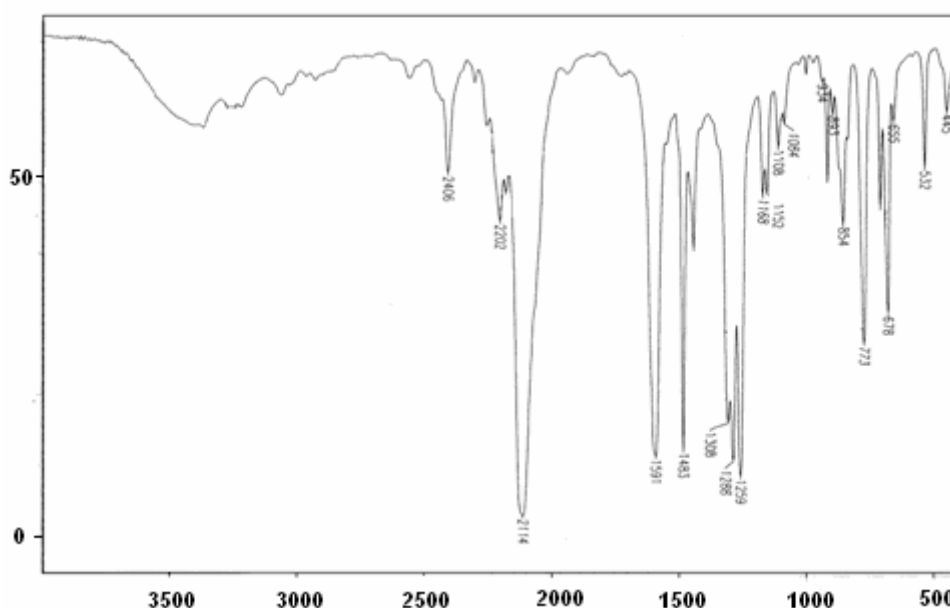
**Esquema 2** Rota sintética para obtenção do composto 1-azido-4-deciloifenilbenzeno(**3**)

Partindo-se da p-hidroxiacetanilida, fez-se a alquilação da hidroxila eterificação de Williamson, usando-se carbonato de potássio como base e o respectivo haleto de alquila. A reação de alquilação ocorre em meio heterogêneo, na interface do carbonato com o solvente. Obteve-se um rendimento de 78% e o composto, p-deciloxiacetanilida(**1**), foi caracterizado por RMN de hidrogênio, onde se pôde notar o aparecimento das bandas entre 3,0-0,5 ppm, oriundas dos hidrogênios da cadeia alquímica. Em seguida, a hidrólise ácida da amida em meio aquoso leva à formação da p-deciloxiânilina (**2**) com rendimento de 97%. O desaparecimento do singlete em 2,14 ppm do grupamento metil da amida, confirmou a obtenção do composto. Na análise de IV houve o desaparecimento da banda característica da deformação axial da ligação C=O da carbonila.

Para a formação da azida desejada fez-se a reação clássica de diazotização, que consiste numa reação de substituição nucleofílica aromática, onde numa primeira etapa forma-se o sal de diazônio por tratamento da arilamina com ácido clorídrico e nitrito de sódio, e, em seguida, faz-se a substituição pelo nucleófilo azoteto com liberação de nitrogênio. Obteve-se 68 % da 1-azido-4-deciloifenilbenzeno (**3**), que foi caracterizada por I.V.; neste, nota-se a presença de uma banda intensa em  $2111 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação entre os nitrogênios do grupo azido,  $-\text{N}_3$ . Outro estiramento observado foi da ligação éter,

C-O-C, em  $1259\text{ cm}^{-1}$ . A presença do anel aromático foi confirmada pela presença das suas harmônicas em  $2410$  e  $2249\text{ cm}^{-1}$ .

Foi preparada também a azida 1,3-diazidobenzeno (**4**), derivada da m-fenilenodiamina, a diazida foi preparada também por diazotização. O rendimento desta reação foi baixo, 34,5%, devido em grande parte ao fato de se substituir duas posições. A 1,3-diazidobenzeno (**4**) foi caracterizada por IV, sendo observada a presença da banda em  $2114\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação entre os nitrogênios do grupo azido,  $-\text{N}_3$ , e as harmônicas do anel aromático em  $2406$  e  $2253\text{ cm}^{-1}$ , **figura 16**.

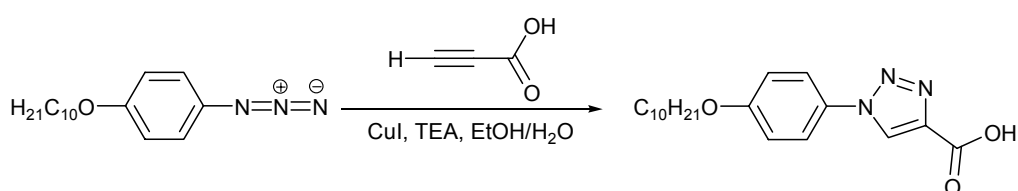


**Figura 16** Espectro de infravermelho, em pastilha de KBr, da 1,3-diazidobenzeno. Os valores das frequências estão em  $\text{cm}^{-1}$ .

De posse das azidas a próxima reação foi a síntese do anel triazólico. Há muitas metodologias de síntese do anel [1,2,3]-triazol. O foco era obter somente o regioisômero 1,4-substituído e para tal existem vários caminhos com excelentes rendimentos. Um deles é fazer a reação catalisada por Cu(I) que pode ser feita em fase sólida<sup>(26)</sup>, usando-se água como co-solvente da reação<sup>(25)</sup> ou ainda gerar Cu(I)

*in situ* através da redução de Cu(II) com ascorbato de sódio<sup>(25)</sup>. Uma metodologia recente utilizando reação catalisada por Cu(I), usando CuI, trietilamina e, como solvente, etanol/água 1:1<sup>(32)</sup>, adaptada do trabalho original em fase sólida proposto por Meldal e colaboradores, oferece ótimos rendimentos e é regioseletiva, formando somente o regioisômero 1,4-substituído.

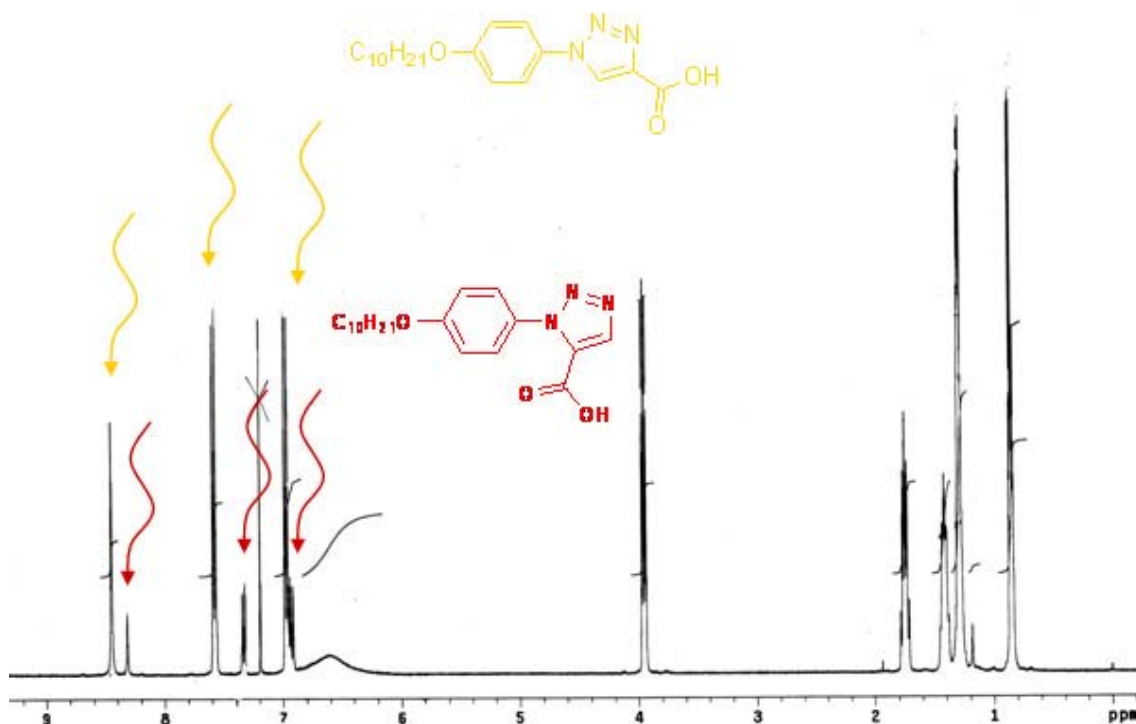
Conforme o **esquema 3**, fez-se então a primeira reação de ciclo adição 1,3-dipolar catalisada por Cu(I).



**Esquema 3** Rota sintética seguida para obtenção do intermediário chave.

O produto, um sólido branco, teve um rendimento de 74% e foi caracterizado por IV, apresentando a banda de estiramento O-H alargada devido à ligação de hidrogênio intramolecular, a banda de deformação axial da ligação C=O da carbonila em  $1710\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento N=N em  $1688\text{ cm}^{-1}$  característico do anel triazol. Na caracterização por RMN  $^1\text{H}$  observou-se que tanto os picos aromáticos, quanto os referentes aos hidrogênios metilênicos do grupamento decaloxi estavam duplicados e, o mais importante, observou-se dois picos referentes ao hidrogênio do anel triazol, um em 8,4 ppm e outro em 8,3 ppm, **figura 17** Isso foi um indicativo que a reação não foi regioseletiva e houve a formação dos dois regioisômeros na proporção de 4:1 do isômero 1,4-substituído em relação ao 1,5-substituído. Os sinais com deslocamento químico maior eram do regioisômero 1,4-substituído e os sinais com deslocamento químico mais baixo eram do regioisômero 1,5-substituído. Foi descartado, portanto sub-produtos de

reações paralelas, já que o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio é condizente com a mistura dos dois regioisômeros.



**Figura 17** Espectro de RMN  $\text{H}^1$ , em  $\text{CDCl}_3$ , da mistura de régio-isômeros 1,4 e 1,5-substituído obtida para a primeira síntese do anel [1,2,3]-triazol.

A reação foi repetida duas vezes usando-se mais catalisador e aumentando o aquecimento do meio reacional, mas o resultado foi sempre o mesmo. A separação dos regioisômeros é difícil, pois testes em TLC mostravam que os mesmos tinham praticamente o mesmo tempo de retenção. O melhor resultado foi obtido usando-se diclorometano como eluente em coluna de sílica, porém a presença do segundo regioisômero ainda era evidente.

Recorreu-se à bibliografia para tentar elucidar o fato. Eram poucas as referências contendo a dupla funcionalidade, alquino e ácido, na estrutura dos reagentes. Quando isso ocorria era usado  $\text{Cu(II)}$  e este era reduzido a cobre (I) pelo ascorbato de sódio ou ácido ascórbico e em ausência da trietilamina.

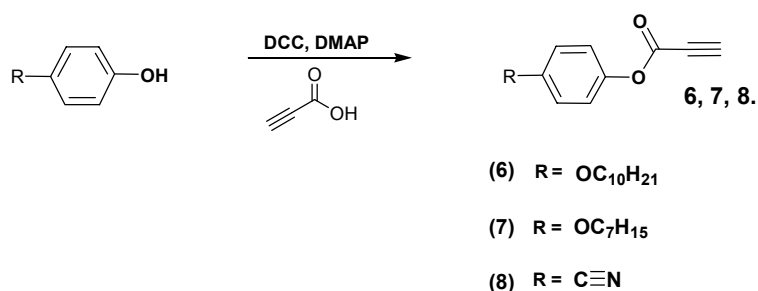


Nenhuma bibliografia encontrada referiu-se ao porquê de tal fato. A explicação pela opção de se usar Cu(II) não é associada à dupla funcionalidade e sim para se evitar a formação do produto de acoplamento oxidativo que se observa às vezes ao se usar Cu(I).

Uma possível explicação para a não regioseletividade do método empregado é uma possível coordenação secundária entre o Cu e o íon carboxilato gerado por uma desprotonação do ácido propiólico pela etilamina. Esse fato pode gerar uma mudança no intermediário da reação, pois na formação do intermediário, o Cu(I) se coordena a tripla ligação, só que não só a ela. De acordo com o mecanismo proposto por Sharples, **figura 15** da introdução, o Cu(I) se coordena a tripla ligação e com outros ligantes que no caso estudado por ele eram água e acetonitrila. A presença de outro tipo de ligante, o íon carboxilato, mais básico e mais volumoso pode promover uma coordenação secundária que mudaria os níveis de energia do intermediário alterando dessa forma o caminho da reação.

Houve então uma mudança na seqüência das reações; em vez de usar-se o ácido, contendo o anel [1,2,3]-triazol, como intermediário, usou-se o alquino fruto da esterificação do p-deciloifenol com o ácido propiólico. Dessa forma a reação de ciclo adição foi a última a ser feita e, com isso, evitou-se a presença de carboxilato no meio reacional durante a cicloadição.

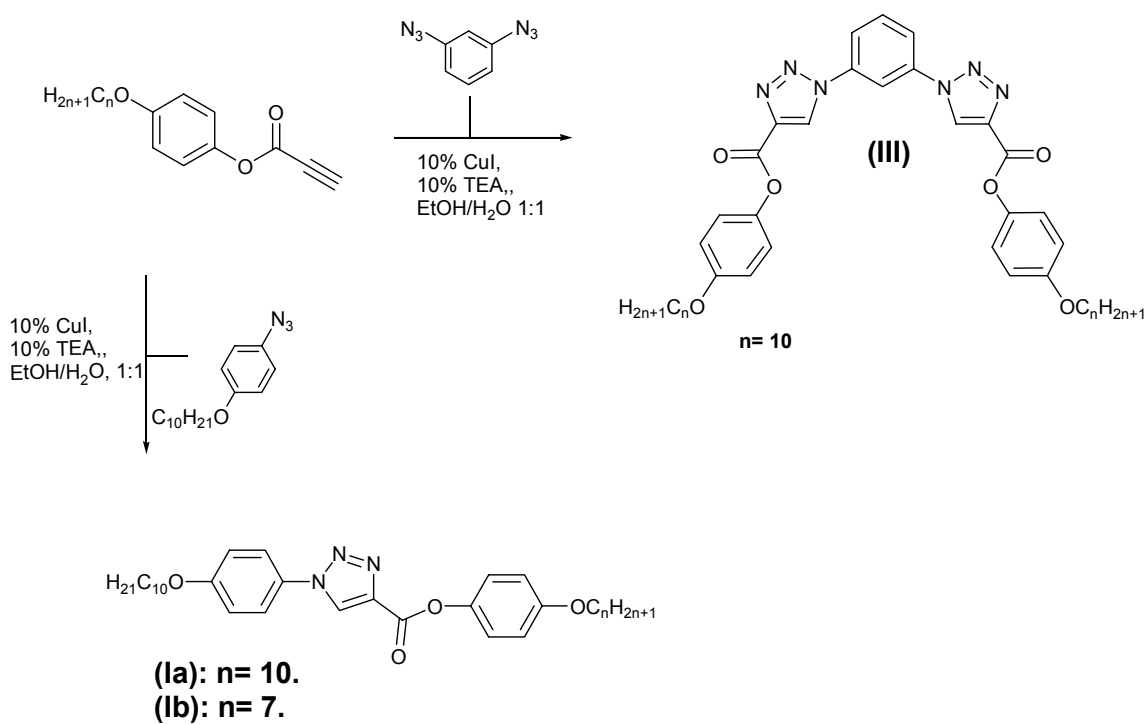
O procedimento de esterificação usando-se um fenol e o ácido propargílico não era viável, já que trabalhos reportavam o produto de adição de Michael <sup>(33)</sup> na mesma e, por este motivo, foi seguido um outro procedimento <sup>(34)</sup> para a esterificação. A reação foi feita a zero graus Celsius, usando-se diclohexilcarboimida, DCC, como agente desidratante e dimetilaminopiridina, DMAP, como catalisador, sendo esses dois gotejados lentamente sobre o fenol e o ácido. A reação seguiu o **esquema 4**, fornecendo 87,2% de rendimento.



**Esquema 4** Rota sintética final adotada para obtenção dos intermediário chave **7**, **8**, e **9**.

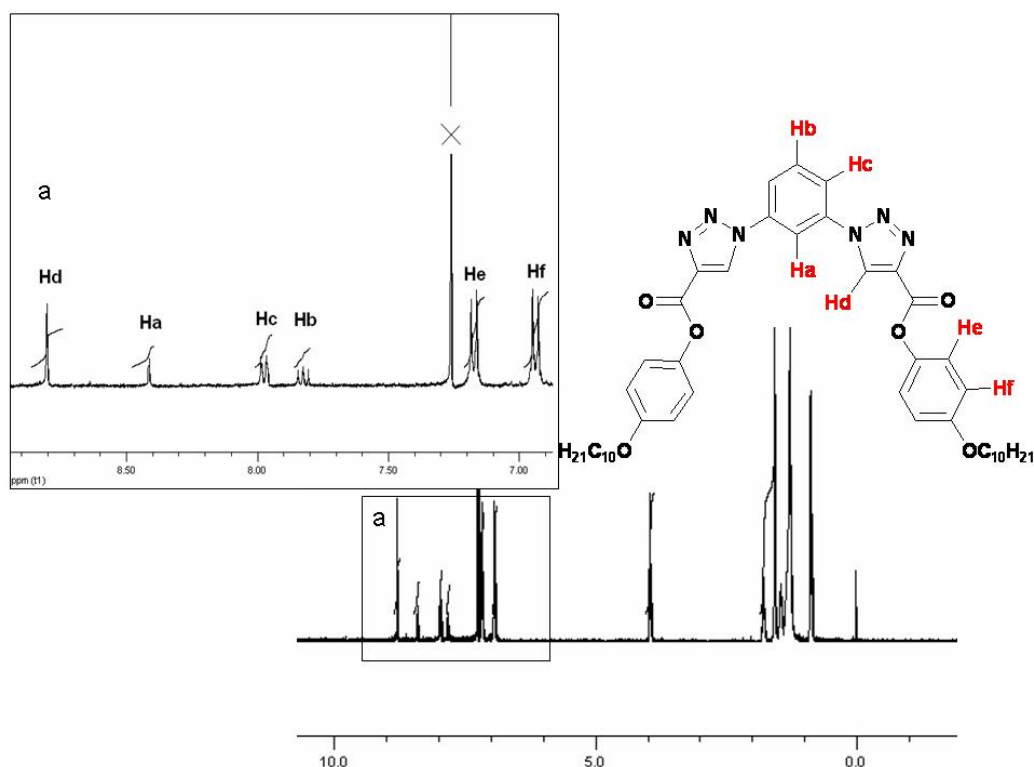
Os produtos **(7)**, **(8)** e **(9)** foram caracterizados por RMN  $^1\text{H}$  e IV. Para o produto **(7)** observou-se dois dubletes referentes aos hidrogênios do sistema aromático AA'XX' oriundo do fenol, que se encontravam em 7,0 e 6,9 ppm com  $J = 8,8$  Hz, um singlete referente ao hidrogênio acetilênico em 3,1 ppm, um triplete referente aos dois hidrogênios vizinhos ao oxigênio do fenil éter em 3,9 ppm com  $J = 6,8$  Hz e a cadeia alquílica foi confirmada pelo multiplete entre 0,8 e 1,8 ppm referente a oito hidrogênios. No espectro de I.V. pode se observar a banda característica da deformação axial da ligação C=O da carbonila em  $1732\text{ cm}^{-1}$  e a banda de deformação axial da ligação C-C tripla em  $2125\text{ cm}^{-1}$ . Resultados semelhantes foram observados para o homólogo **(8)**. Já para o produto **(9)** observou-se dois dubletes referentes aos quatro hidrogênios do sistema AA'XX' em 7,7 e 7,3 ppm com  $J = 8$  Hz; o hidrogênio acetilênico foi observado em 3,2 ppm como um singlete. No espectro de IV observou-se a banda característica da carbonila em  $1730\text{ cm}^{-1}$ , o estiramento da tripla ligação C-N em  $2121\text{ cm}^{-1}$  e a banda de deformação axial da ligação C-C tripla em  $2236\text{ cm}^{-1}$ .

A próxima etapa consistia em fazer a reação de ciclo adição 1,3-dipolar entre os alquinos sintetizados e as respectivas azidas, **esquema 5** Usou-se a metodologia empregada anteriormente por catálise com Cu(I).



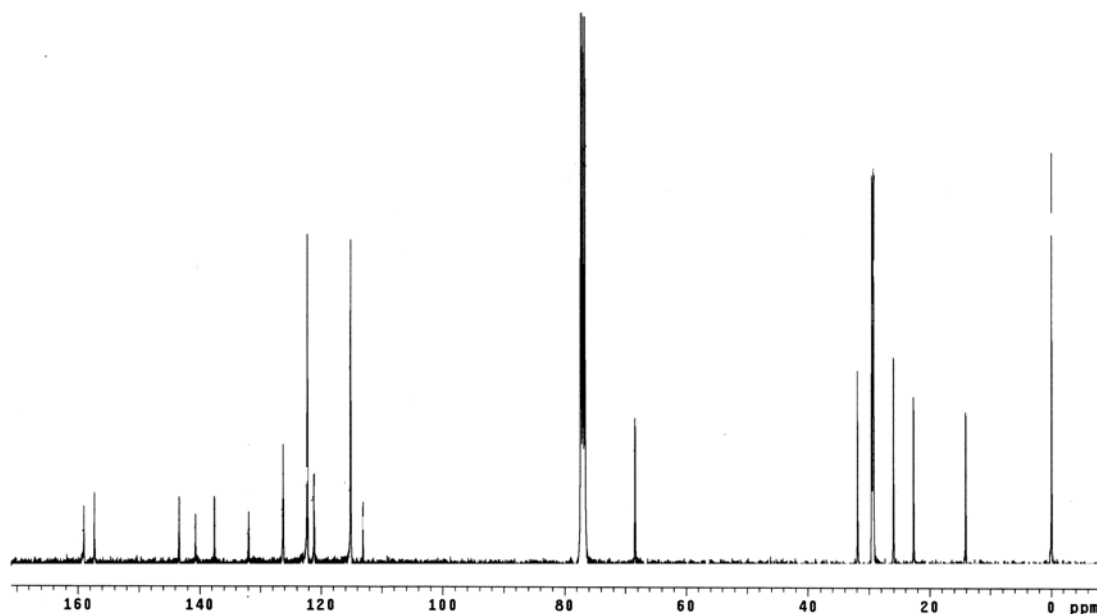
**Esquema 5** Rota sintética para obtenção dos produtos finais Ia, Ib e III.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto final (**III**), **figura 18**, observa-se os dois dubletes referentes aos hidrogênios dos anel aromáticos 1,4-substituído iguais devido a dupla simetria do composto, sendo eles os quatro hidrogênios He e os quatro hidrogênios Hf em 7,2 e 6,9 ppm, respectivamente, ambos com  $J = 8,8$  Hz. Os dois singlete, um referente aos hidrogênios dos anéis triazólicos, Hd, em 8,8 e um outro singlete, bastante deslocado devido à proximidade espacial dos dois anéis triazol, atribuído ao hidrogênio Ha do anel aromático 1,3-substituído em 8,4 ppm, a atribuição é condizente com o valor da integral de ambos, sendo o singlete Hd referente a dois hidrogênios e o outro, Há, referente a um só. O multiplete em 7,9 ppm atribuído ao hidrogênio Hb. Os dois hidrogênios Hc aparecem em 8,0 ppm como um dublete. Um triplete em 5,0 ppm referente aos quatro hidrogênios –  $\text{OCH}_2$ – das duas cadeias alquílicas. Os restantes dos hidrogênios alquílicos, dezoito no total, na região entre 0,9 e 1,8 ppm.



**Figura 18** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto produto final **III**, 1,3-bis-[1-(4-deciloxyfenil)-[1,2,3]-triazol-4-yl]benzene.

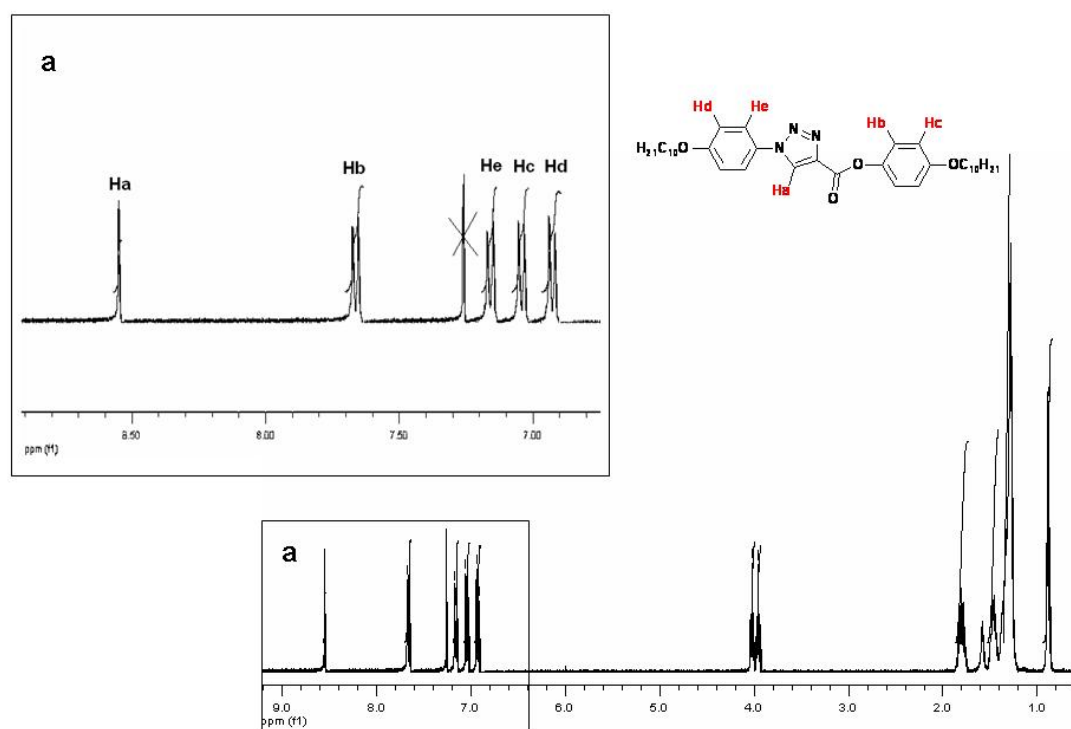
Já o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **III**, **figura 19** apresentou os carbonos  $\text{sp}^3$  da cadeia alquílica na região entre 14,1 e 31,9 ppm, estando vários sinais sobrepostos devido à similaridade entre tais carbonos. Dois outros carbonos  $\text{sp}^3$  da cadeia alquílica apareceram mais deslocados devido ao fato de estarem ligados ao oxigênio, estando em 68,4 ppm. Observou-se o carbono carbonílico em 159,1 ppm e os outros carbonos  $\text{sp}^2$  restantes estavam na região compreendida entre 113,1 e 157,3 ppm, comum para carbono  $\text{sp}^2$  aromático. O sinal mais deslocado dentre esses, o sinal em 157,3 ppm podem ser atribuído ao carbono do anel ligado ao oxigênio do éster. Destaca-se entre esses dois carbonos aromáticos, do anel [1,2,3]-triazol 1,4-substituído, que foram observados em 143,4 e 140,7 ppm, sendo o primeiro referente a posição 4 e o segundo a posição 5.



**Figura 19.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , do produto final **III**, 1,3-bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloifenil]benzeno.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto final (**la**), **figura 20**, observa-se os quatro dubletes referentes aos oito hidrogênios dos dois anéis aromáticos, em

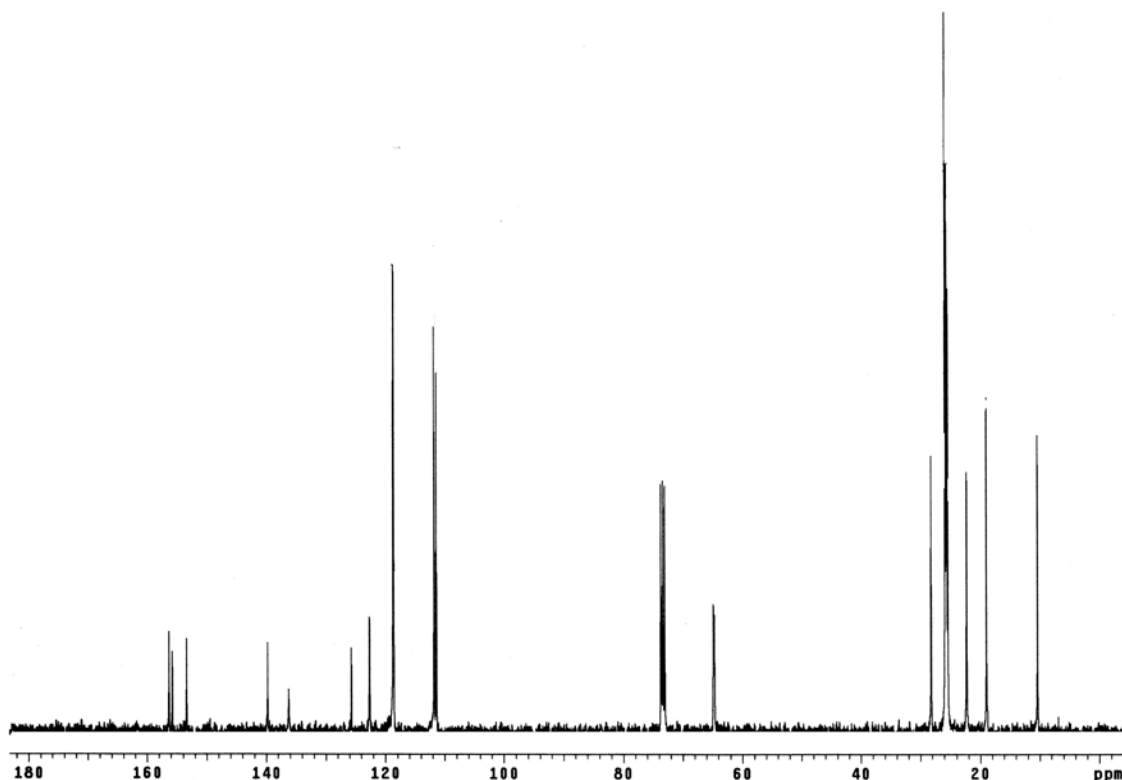
ordem decrescente: o primeiro em 7,7 ppm,  $J=8,8$  Hz, referente ao hidrogênio Hb; o segundo em 7,2 ppm,  $J=7,6$  Hz, onde estão os dois hidrogênios He; o terceiro em 7,04 ppm,  $J=8,8$  Hz, onde se observa os hidrogênios Hc; e o último dublete referente aos dois hidrogênios Hd em 6,9 ppm,  $J=7,6$  Hz. Observou-se a diferença acentuada entre Hb e Hc isso devido a proximidade espacial do hidrogênio Hb com a carbonila. Um singlete em 8,5 ppm foi observado e a ele é atribuído o hidrogênio do anel triazol. Observou-se, ainda, dois tripletes sendo um em 4,1 e o outro em 3,9 ppm, cada um referente aos dois hidrogênios  $-\text{OCH}_2-$  das duas cadeias alquílicas não equivalentes. Por fim, os 16 hidrogênios das duas cadeias alquílicas entre 0,9 e 1,8 ppm.



**Figura 20** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto produto final **1a**, 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloxyfenila.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , **figura 21** pode se observar a natureza não simétrica do composto **1a** havendo 22 carbonos não equivalentes na estrutura.

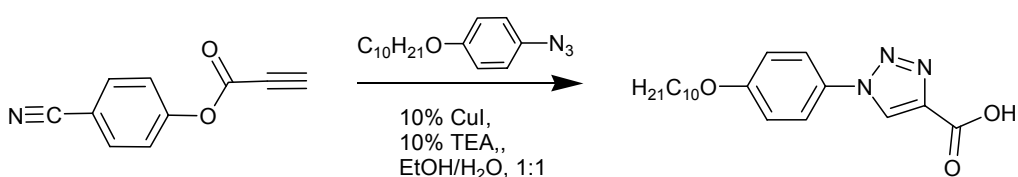
Nota-se a presença do carbono carbonílico em 156,32 ppm, dos dois carbonos do anel triazol em 139,8 e 136,2 ppm, dos dois carbonos  $sp^3$  não equivalentes oriundos da ligação  $\alpha$  ao oxigênio e dos oito carbonos aromáticos na região de 111,4 a 155,7 ppm.



**Figura 21.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{CDCl}_3$  do composto final **Ia**, 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloifenila.

Resultados muito parecidos foram encontrados para o homólogo  $n=7$ , **Ib**.

Na reação de ciclo adição entre o alquino **9** e a azida **3** houve a formação do heterociclo [1,2,3]-triazol, porém, houve a hidrólise do éster e o produto isolado foi o ácido, conforme **esquema 6**.

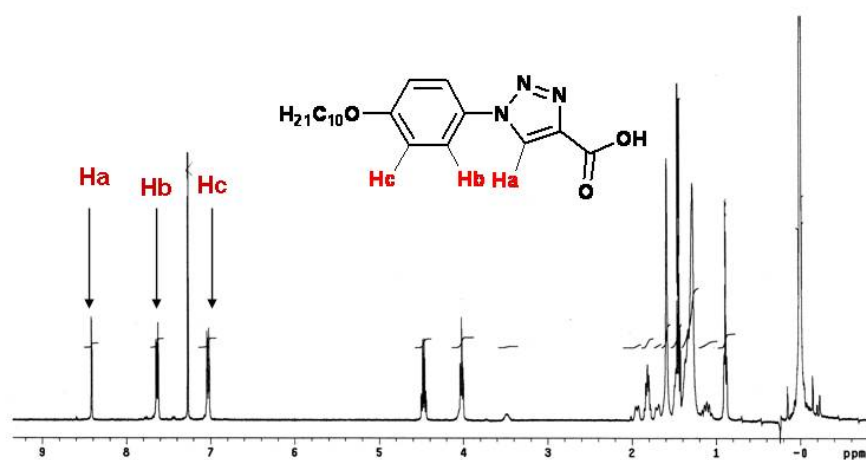


**Esquema 6** Rota sintética da reação entre a azida 3 e o alquino 9.

A hidrólise pode ter sido induzida pela presença do grupo ciano na posição *para* ao éster no anel aromático, este último se comporta como retirador de elétrons e desta forma faz com que a carbonila do éster fique mais eletrofílica e desta forma mais propensa a hidrólise. O meio moderadamente básico, devido a trietilamina foi o suficiente para a hidrólise ocorrer.

A confirmação veio pela análise de IV e RMN  $^1\text{H}$  do produto. O desaparecimento da banda de estiramento da tripla ligação C-N em  $2121\text{ cm}^{-1}$  foi observado e a presença da banda da carbonila em  $1704,54\text{ cm}^{-1}$  também. No espectro de RMN  $\text{H}^1$  nota-se o singlete referente ao anel triazol, Ha, porém só é notado um sistema AA'XX', Hb e Hc. Com isso se concluiu que realmente houve a formação do anel [1,2,3]-triazol e, em seguida, o grupo éster do produto final hidrolisou formando o ácido, **figura 22**.

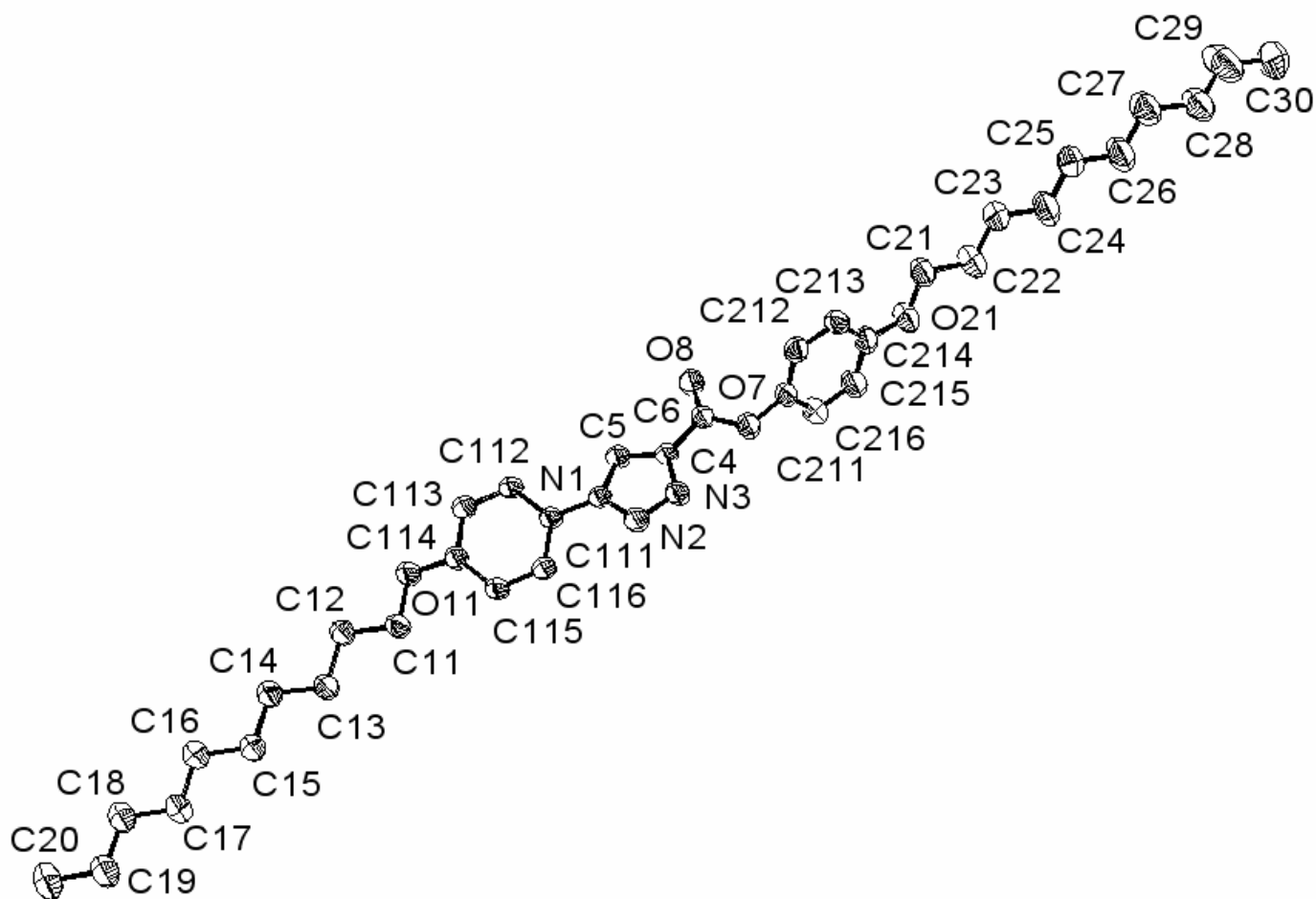




**Figura 22** Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do produto da reação de ciclo adição entre o alquino **9** e a azida **3**.

### 3.2.1 Resolução estrutural por difração de raio-X.

Foi feito, após tentativas em vários solventes, um mono cristal do composto **1a**, o que nos permitiu usar a técnica de difração de raio-X para estudar sua estrutura. O mono cristal foi obtido saturando-se uma solução do composto em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A estrutura do composto foi resolvida e está mostrada a seguir na **figura 23**.



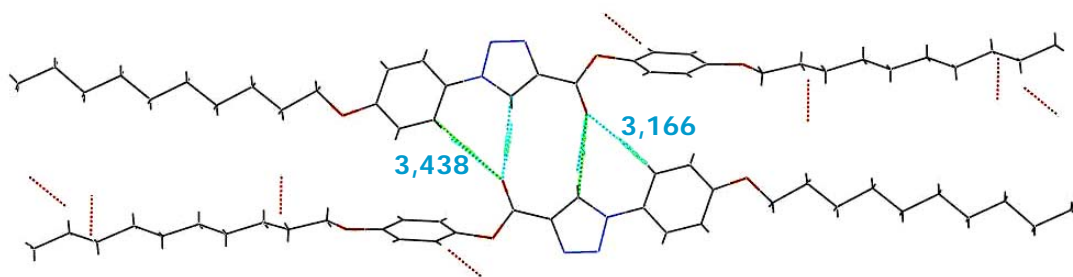
**Figura 23** Resolução da estrutura do composto **1a**, 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloxi-fenila, feita por difratometria de raios-X.

Os dados cristalográficos foram obtidos e estão mostrados na **tabela 3**.

**Tabela 3** Dados cristalográficos de refinamento da estrutura do composto la, 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloxi-fenila.

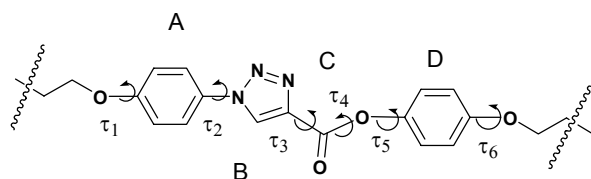
<b>Fórmula empírica</b>	$C_{35}H_{51}N_3O_4$
<b>Massa molar</b>	577,79
<b>Temperatura</b>	293(2)K
<b>Comprimento de onda (<math>\lambda</math>)</b>	0.71073 Å
<b>Sistema cristalino, grupo espacial.</b>	Triclínico, P-1
<b>Dimensões da célula unitária</b>	$a = 10.2612(13) \text{ Å}$ $\alpha = 75.052(4)^\circ$ . $b = 12.2203(14) \text{ Å}$ $\beta = 88.409(4)^\circ$ . $c = 14.3799(18) \text{ Å}$ $\gamma = 77.839(4)^\circ$ .
<b>Volume</b>	$1702.4(4) \text{ Å}^3$
<b>Z, densidade calculada.</b>	2, 1.127 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Coeficiente de absorção (<math>\mu</math>)</b>	0.073 mm <sup>-1</sup>
<b>Tamanho do cristal</b>	0.235 x 0.15 x 0.05 mm <sup>3</sup>
<b>Variação de <math>\theta</math> durante as medidas</b>	2.47 to 28.34°.
<b>Faixa de índices</b>	-12 $\leq h \leq 13$ , -14 $\leq k \leq 16$ , -19 $\leq l \leq 18$
<b>Reflexões coletadas</b>	26102
<b>Reflexões independentes</b>	8321 [R(int) = 0.0456]
<b>Método de refinamento</b>	Por mínimos quadrados/ matriz completa em F <sup>2</sup>
<b>Índices final R [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R1 = 0.0654, wR2 = 0.1854
<b>Índices R todos os dados</b>	R1 = 0.2101, wR2 = 0.2519

As análises da célula unitária bem como a da estrutura cristalina do composto mostram que as moléculas estão aos pares, devido a uma interação bifurcada entre a carbonila e o hidrogênio do anel triazol e o hidrogênio do anel aromático, **figura 24**. A força da interação foi estimada pelo seu comprimento. Nota-se que a interação mais curta é entre o hidrogênio do anel triazol com a carbonila, 3,166 Å, sendo essa interação a mais forte. O que é previsível devido à maior acidez do mesmo em relação ao hidrogênio do anel benzênico. Mesmo sendo interações consideráveis não chegam a ter a magnitude de uma ligação de hidrogênio que possuem, em média, o comprimento na ordem de 2,5 Å.



**Figura 24** Par formado por interações bifurcadas carbonila-hidrogênio-hidrogênio na estrutura cristalina do composto 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloxi-fenila

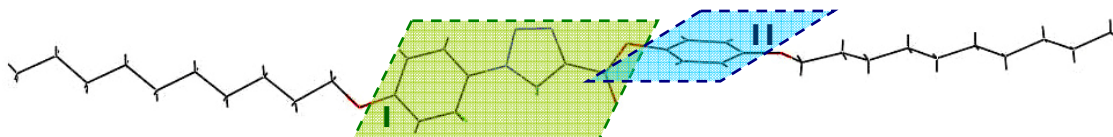
Outro ponto importante observado da estrutura é o fato de que os anéis da molécula não estarem contidos no mesmo plano, ou seja, o núcleo rígido não é planar. Foram definidos planos e ângulos de torção para a molécula de forma a facilitar a discussão <sup>(35)</sup>. Os planos contidos entre os ângulos de torção foram nomeados pelas letras A, B e D, para planos contendo anéis, e C para o plano que contém a carbonila. Os ângulos de torção usados estão apresentados na **tabela 4**.



**Tabela 4** Ângulos de torção selecionados ( ° ) em Ia.

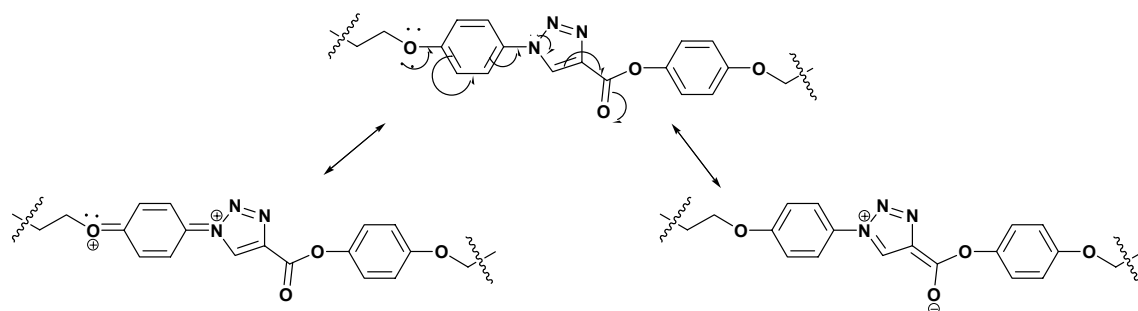
	átomos	ângulos
$\tau_1$	C11-O11-C114-C115	2,1(4)
$\tau_2$	C112-C11-N1-C5	-27,1(4)
$\tau_3$	O7-C6-C4-C5	-175,5 (2)
$\tau_4$	C4-C6-O7-C211	175,7(3)
$\tau_5$	C212-C211-O7-C6	83,6(3)
$\tau_6$	C21-O21-C213-C214	2,0(5)

Nota-se que os valores dos ângulos de torção para os planos A, B e C são por volta de 0 ou 180 graus isso torna tais planos praticamente colineares. Um desvio da colinearidade é observado entre o plano C e D. O valor do ângulo de torção  $\tau_5$  é de 83° este valor faz com que os planos C e D sejam praticamente ortogonais. Essas condições de coplanaridade e ortogonalidade podem ser confirmadas por simples observação da **figura 25**, onde pode se observar que um grande plano I é praticamente ortogonal ao plano II.



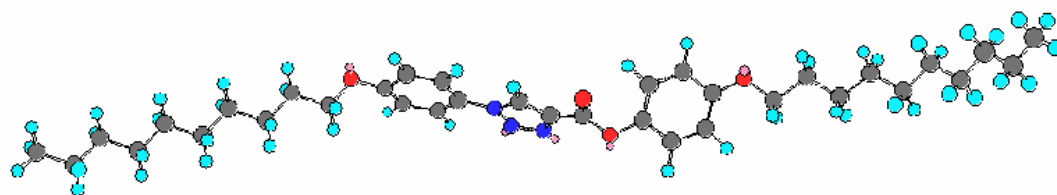
**Figura 25** Condição de coplanaridade entre o grande plano I e o plano II.

Esses resultados são consistentes com as estruturas ressonantes para o núcleo rígido da molécula, **esquema 7**, a estrutura é rígida somente em uma região, na outra a molécula tem mais liberdade de giro sendo justamente nessa que se observou a maior torção.



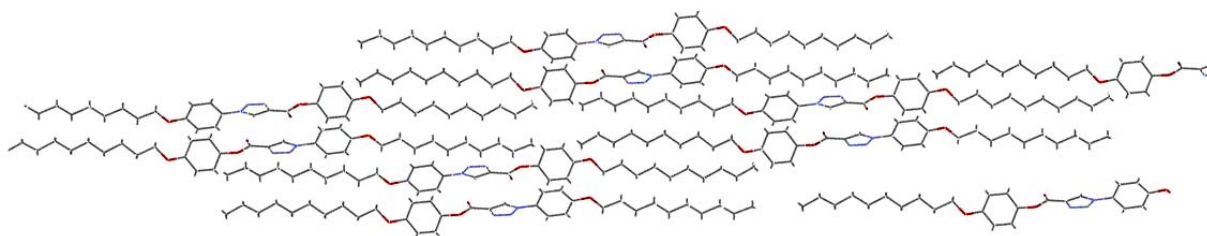
**Esquema 7** Estruturas ressonantes originadas do movimento eletrônico na parte central da molécula.

Para corroborar o resultado obtido, foi feita a minimização de energia da molécula, **figura 26** Neste estudo comprovou-se que há uma menor energia envolvida na estrutura não coplanar.



**Figura 26** Otimização estrutural usando a condição de menor energia. (CS Chem3D Pro, MM2 minimized energy of pi bond orders and steric energy summarized)

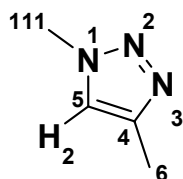
A **figura 27** mostra o empacotamento das moléculas. Pode-se perceber que as moléculas se arranjam em uma estrutura lamelar, não havendo a formação efetiva de camadas. Uma análise da estrutura tridimensional mostra que a formação dos pares é beneficiada quando a organização molecular assume o arranjo lamelar. As interações entre as cadeias alquílicas são fracas quando comparadas com a parte rígida, sendo também um motivo latente da formação de tal arranjo.



**Figura 27** Estrutura tridimensional da rede formada pelas moléculas no estado sólido.

A **tabela 5** mostra o comprimento de ligação e os ângulos do anel [1,2,3]-triazol no composto Ia. Comparando os valores obtidos com os encontrados na literatura para o anel [1,2,3]-triazol não substituído, notou-se que os comprimentos de ligação para o anel não substituído são maiores que os do anel substituído, ou seja, neste caso a substituição ocasiona a contração do anel [1,2,3]-triazol.

**Tabela 5** Comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligação do anel [1,2,3]-triazol do composto 10b, 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloifenila.



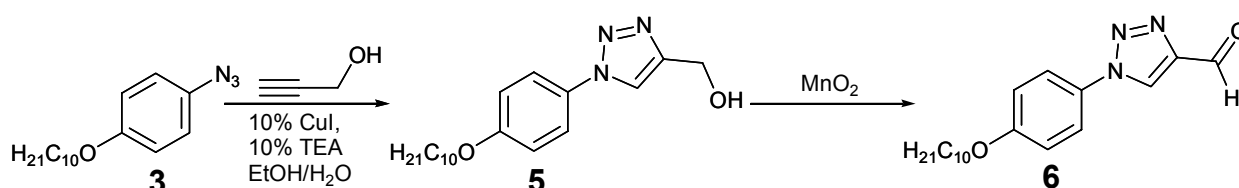
Comprimentos [Å]		Ângulos [°]	
N(1)-C(5)	1.330(3)	C(5)-N(1)-N(2)	109.5(2)
N(1)-N(2)	1.361(3)	C(5)-N(1)-C(111)	129.9(2)
N(1)-C(111)	1.427(3)	N(2)-N(1)-C(111)	120.6(2)
N(2)-N(3)	1.304(3)	N(3)-N(2)-N(1)	107.7(2)
N(3)-C(4)	1.359(3)	N(2)-N(3)-C(4)	108.3(2)
C(4)-C(5)	1.355(3)	C(5)-C(4)-N(3)	108.4(2)
C(4)-C(6)	1.457(4)	C(5)-C(4)-C(6)	127.4(2)
C(5)-H(2)	0.9300	N(3)-C(4)-C(6)	124.2(3)
		N(1)-C(5)-C(4)	106.1(2)
		N(1)-C(5)-H(2)	127.0
		C(4)-C(5)-H(2)	127.0

111=carbono aromático; 6=carbono carbonílico.



### 3.3 Síntese e caracterização dos derivados do álcool propargílico.

A segunda parte da síntese, que tinha como alvo os derivados do álcool propargílico, tem como intermediário chave o 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído (6). Os passos sintéticos adotados para fazê-lo estão mostrados no **esquema 8**.



**Esquema 8** Rota sintética da reação entre a azida **3** e o álcool propargílico, formando o intermediário 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído (**6**)

A primeira etapa da síntese foi a cicloadição 1,3-dipolar entre a azida aromática **3** e o álcool propargílico. Adotou-se o mesmo procedimento anterior usando 10% Cu(I) e trietilamina. A proporção da mistura de solventes também foi mantida ficando em 1:1 etanol:água. A reação permaneceu durante 48 horas e assim que a temperatura do meio baixou, o produto, o álcool 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il metílico, **5**, precipitou, sendo então recristalizado em hexano. O rendimento de 79,25 % foi considerado bom e o álcool foi então caracterizado por IV e RMN <sup>1</sup>H.

No espectro de IV a banda de estiramento O-H foi observada em 3313 cm<sup>-1</sup>, o estiramento N=N do anel triazol em 1522 cm<sup>-1</sup> e a deformação angular C-O-C de éter em 1255 cm<sup>-1</sup>.

O espectro de RMN <sup>1</sup>H apresentou três singletes. O primeiro deles em 2,4 ppm referente ao hidrogênio da hidroxila, o segundo, em 7,9 ppm, com integração para um hidrogênio referente ao hidrogênio do anel [1,2,3]-triazol, o último singlete

referente ao  $-CH_2-$  ligado a hidroxila. Foi observado também dois dubletes, com integração para dois hidrogênios cada um, sendo os dois sinais atribuídos ao anel aromático p-substituído. O primeiro dublete ficou em 7,00 ppm com  $J=9,2$  Hz e o segundo em 7,6 ppm com  $J=9,2$  Hz, sendo então atribuído o primeiro sinal aos hidrogênios orto ao grupamento deciloxi e o segundo, mais deslocado, aos hidrogênios orto ao anel triazol.

A segunda etapa foi a oxidação do álcool ao respectivo aldeído **6**. Usou-se como agente oxidante o  $MnO_2$  ativado. O dióxido de manganês (IV) é um agente oxidante suave e seletivo sendo muito empregado para diversos substratos <sup>(36)</sup>. A oxidação ocorre na superfície do dióxido e é influenciada pela natureza do solvente. Por exemplo, álcoois alílicos são oxidados em éter de petróleo, hexano, acetona ou clorofórmio; álcoois propargílicos em diclorometano e álcoois benzílicos ou heterociclos em clorofórmio, dioxano ou acetona, dentre outros. A escolha do solvente é diretamente ligada a sua polaridade. Álcoois primários, secundários ou água não são uma boa escolha já que competem diretamente com o substrato para serem absorvidos pela superfície do  $MnO_2$  e por isso exercem um forte efeito desativante. Um efeito similar, mas menos pronunciado, é observado com vários outros solventes polares como acetato de etila, DMF e DMSO. Esse efeito desativante, às vezes, pode ser usado como controle da reatividade do dióxido de manganês. A oxidação proposta foi feita em diclorometano seco e em atmosfera de argônio.

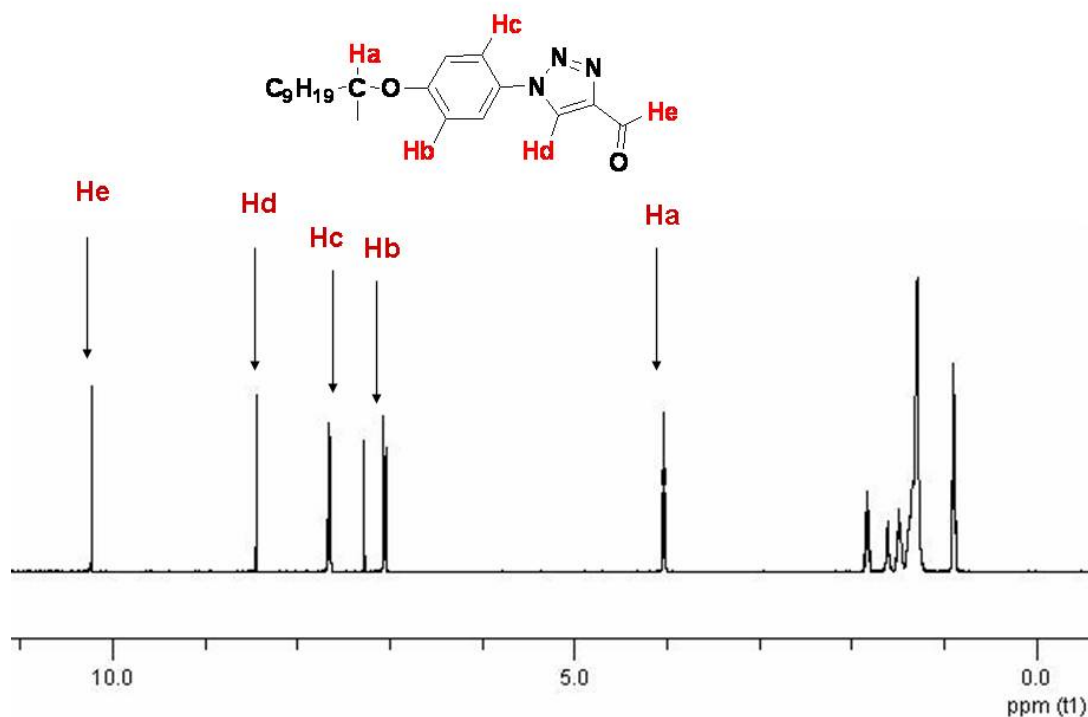
A quantidade de dióxido também depende do substrato a ser oxidado. No caso da oxidação proposta no trabalho foram usadas várias concentrações até se alcançar a melhor. A menor quantidade usada, na qual a reação ocorreu com bons rendimentos, foi um excesso de 2,5 vezes, em mols, do dióxido manganês em relação ao álcool.

O procedimento final da reação foi otimizado, já que o  $\text{MnO}_2$  se apresenta em forma de um pó muito fino que atravessa o papel filtro. Em cama de celite o dióxido não é retido e em coluna de sílica também não. Depois de várias tentativas obteve-se o melhor resultado fazendo pastilha do meio reacional antes de se colunar. O produto desta forma é obtido puro com rendimento de 84,9% .

O composto 6 foi caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  e I.V. .

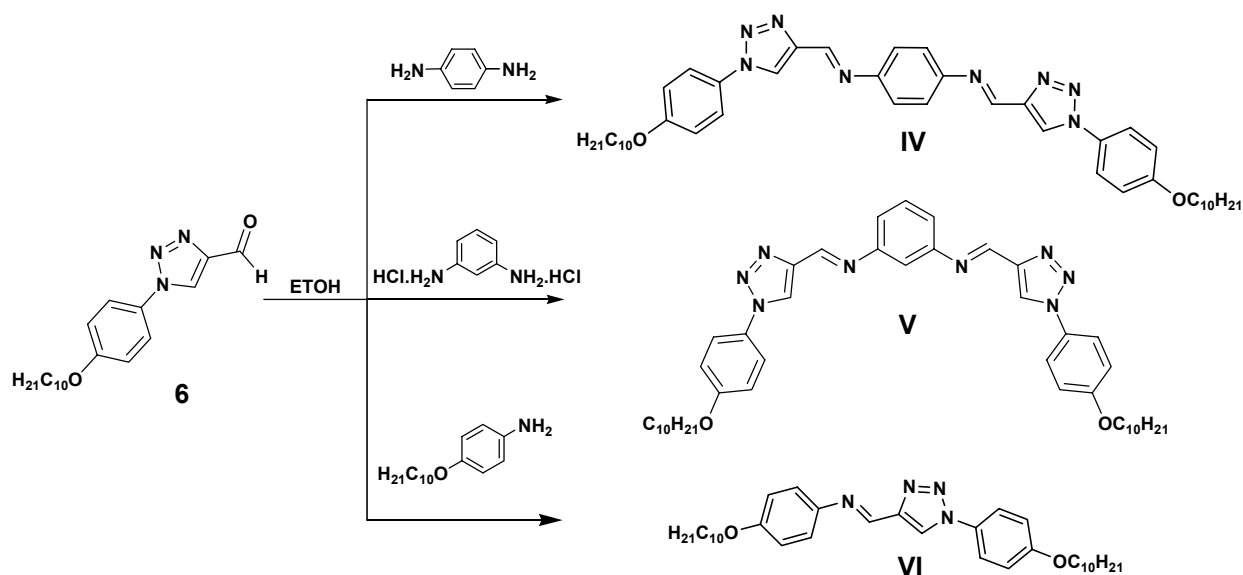
O espectro de IV apresentou o dublete em 2920 e 2852  $\text{cm}^{-1}$  devido à ressonância de Fermi com a harmônica da banda de deformação angular C-H de aldeído; mostrou também a deformação axial C=O de aldeído, em 1690  $\text{cm}^{-1}$ , e o estiramento N=N do anel triazol em 1518  $\text{cm}^{-1}$  .

Na **figura 28** está o espectro de RMN  $^1\text{H}$  onde se observou dois singletes referentes a dois hidrogênios: o primeiro singlete em 8,431 ppm atribuído ao hidrogênio do anel triazol, Hd, e o segundo, Ha, em 10,208 ppm, referente ao hidrogênio do aldeído. O sistema AA'XX' foi observado como dois dubletes de integração de dois hidrogênios cada. O primeiro em 7,038 ppm,  $J = 8,8$  Hz, foi atribuído ao hidrogênio Hc e o segundo em 7,638,  $J = 8,8$  Hz, ao hidrogênio Hb.



**Figura 28** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **6** 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído .

De posse do intermediário chave começou a síntese dos produtos finais, **esquema 9**.



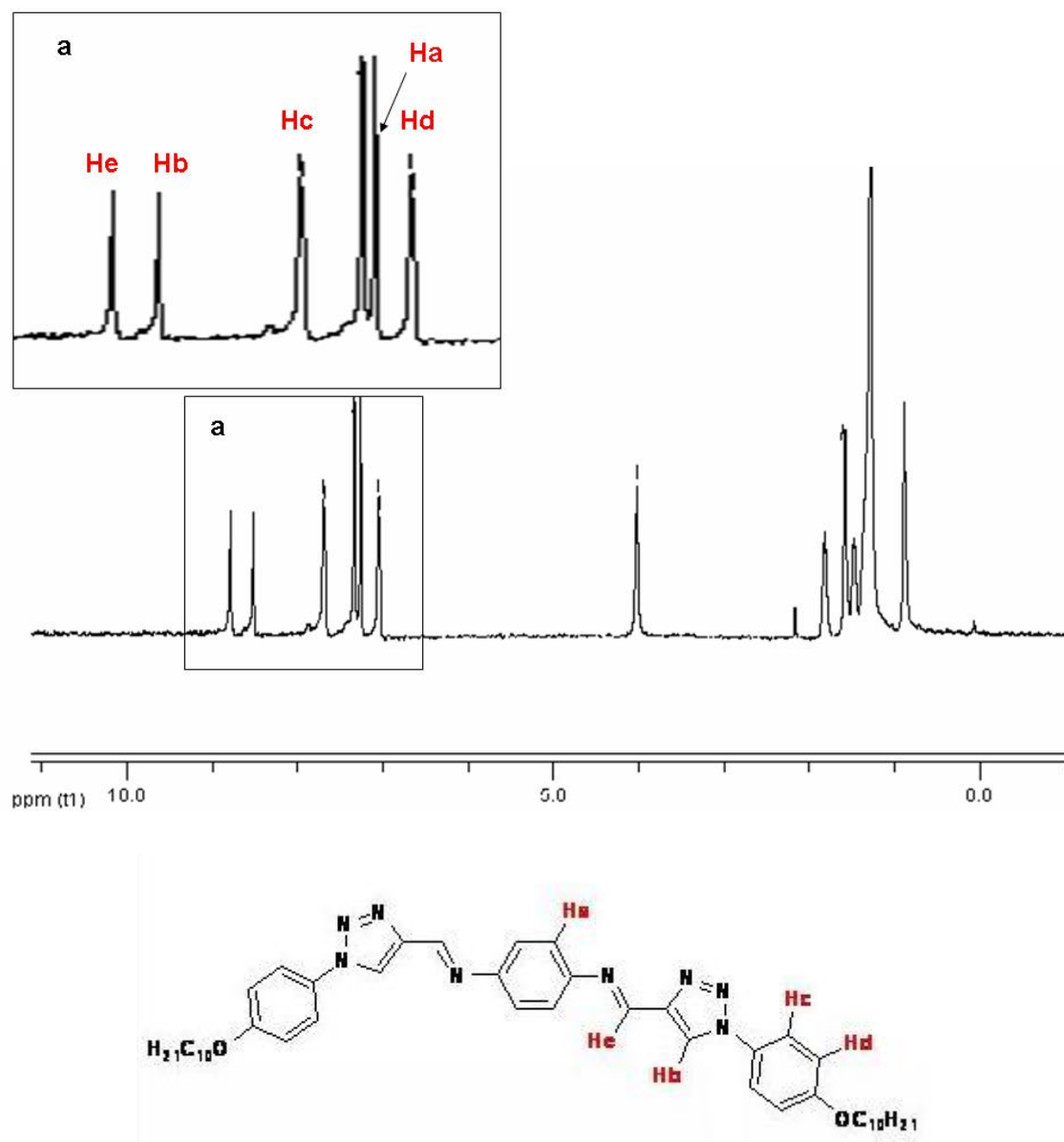
**Esquema 9** Rota sintética da reação entre 1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído (**6**) e as respectivas arilaminas.

O aldeído sofre adição nucleofílica pelas aminas. Como as aminas são primárias, o produto de adição inicial sofre desidratação, formando a ligação dupla carbono-nitrogênio, uma imina. A eliminação produz-se segundo essa orientação mesmo que o composto carbonílico contenha um hidrogênio  $\alpha$ . A formação da imina é beneficiada sobre a formação da enamina. Mesmo formando alguma enamina no início, ela tautomeriza rapidamente, convertendo-se na imina, mais estável<sup>(37-38)</sup>. Pode haver a formação dos dois isômeros, E e Z, da respectiva imina, porém o isômero E é mais termodinamicamente estável sendo ele o único produto.

As três sínteses foram muito semelhantes, em todas usou-se peneira molecular com o intuito de absorver a água que é formada durante a reação, esse procedimento foi adotado de forma a inibir uma possível hidrólise. Somente no caso específico da síntese do produto final **V** foi usado acetato de sódio, já que se empregou o hidrocloreto de m-fenilenodiamina.

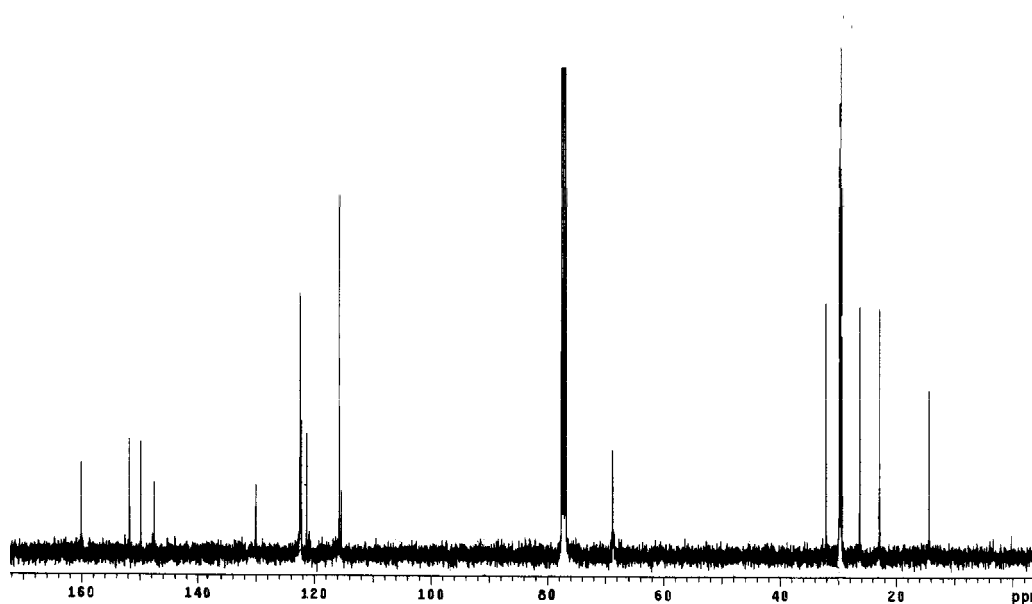
O composto **IV** foi obtido após recristalização em hexano:acetato de etila 10:1, fornecendo 63,6% de rendimento. O composto foi caracterizado por I.V., RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .

O espectro de RMN  $^1\text{H}$ , **figura 29**, observou-se os quatro hidrogênios do anel aromático p-substituído em 7,3 ppm provando a origem simétrica do composto. Outros dois singletes foram observados: um do carbono imínico em 8,8 ppm, He, e outro do anel triazol em 8,5 ppm, Hb, e ambos os sinais apresentaram integração para dois hidrogênios. O sistema p-substituído não simétrico AA'XX', foi observado como dois dubletes, um em 7,1 ppm e outro em 7,691 ppm, Hc e Hd respectivamente, ambos com integração para quatro hidrogênios,  $J = 8$  Hz. O triplete em 4,3 ppm referente aos quatro hidrogênios ligados ao carbono  $\alpha$  ao oxigênio também foi observado, além dos multipletes entre 0,9 e 1,8 ppm referentes aos hidrogênios das cadeias alquílicas.



**Figura 29** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto produto final **IV**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,4-fenilenodiamino

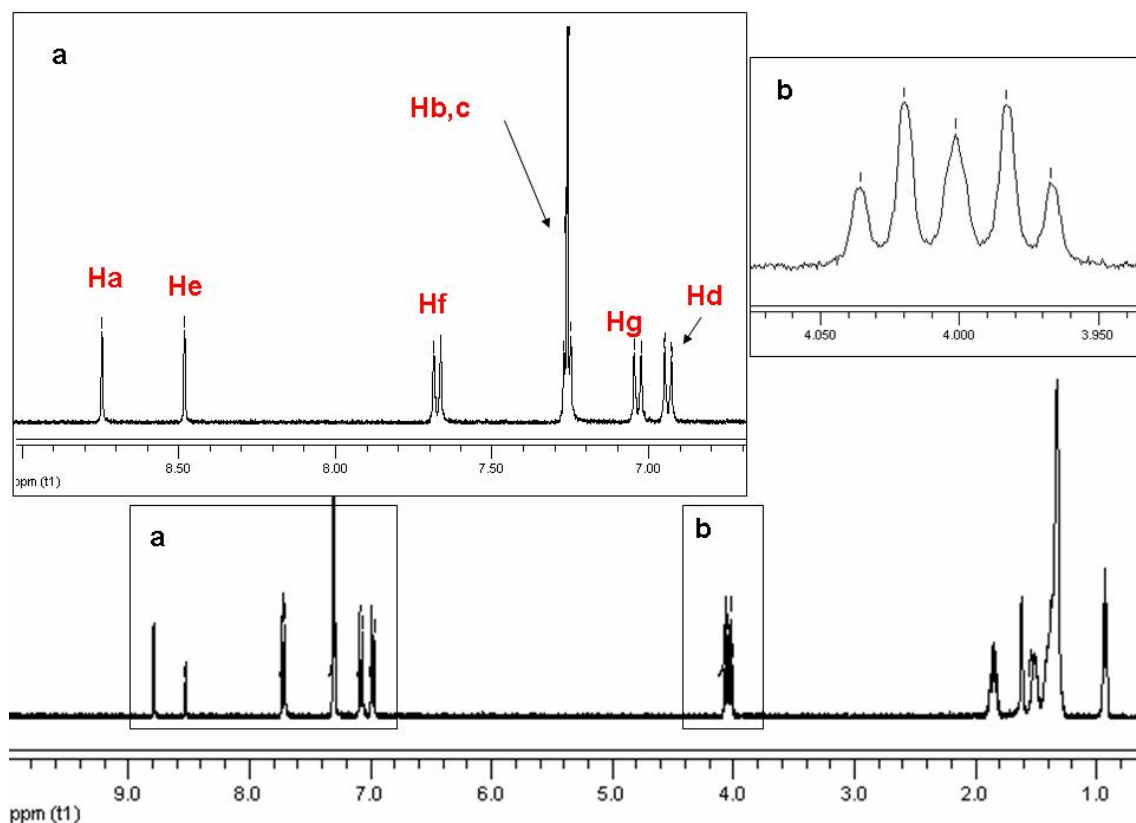
Na **figura 30** encontra-se o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ . Pode se atribuir alguns sinais, dentre eles o do carbono imínico em 160,81 ppm, os dos carbonos do anel triazol em 149,84 ppm, carbono 4, em 151,77 ppm, o carbono 5. Os demais carbonos  $\text{sp}^2$  estão respectivamente em 147,534, 130,048, 122,463, 122,50, 121,327, 115,694 ppm. Dentre os carbonos  $\text{sp}^3$  destaca-se o carbono  $\alpha$  ao oxigênio em 68,77 ppm.



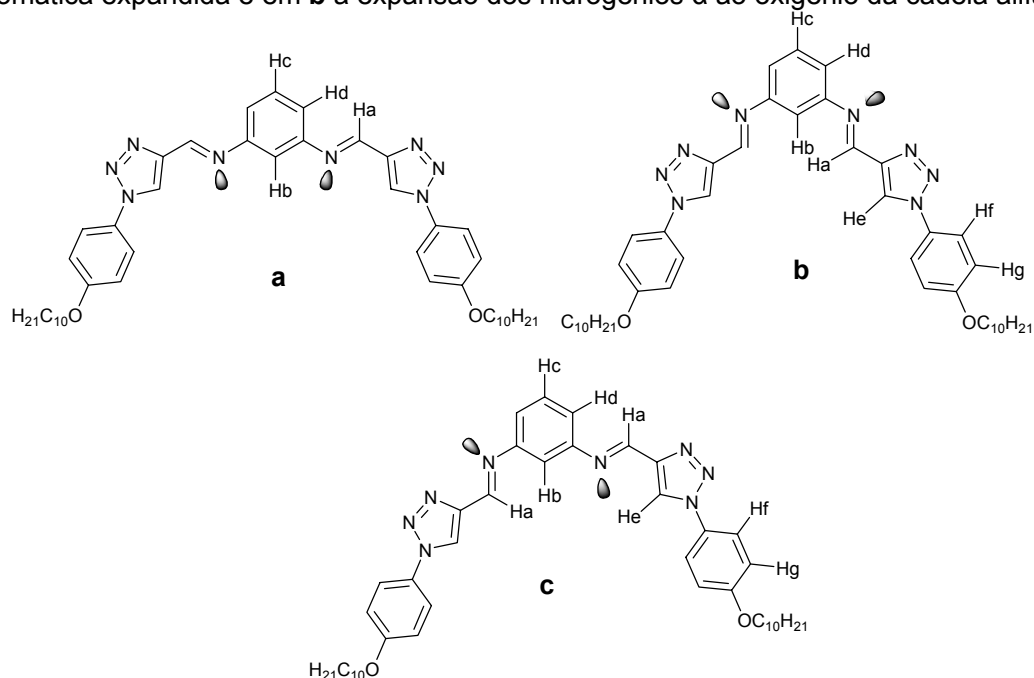
**Figura 30** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto produto final **IV**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,4-fenilenodiamino

O composto **V** foi obtido após recristalização em acetonitrila fornecendo 83,2% de rendimento. O composto foi caracterizado por IV, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .

Observando-se o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **V**, **figura 31**, percebeu-se que devido aos centros de livre rotação na molécula e, de forma a minimizar interações espaciais ocasionadas pelo fato do sistema ser 1,3-substituído, há um equilíbrio entre duas formas conformacionais em solução. Observando o espectro atentamente, percebe-se que todos os sinais apresentam algum desdobramento. Os sinais aromáticos, **figura 31a**, apresentam bem pouco este desdobramento, mas o sinal dos hidrogênios  $\alpha$  ao oxigênio, **figura 31b**, se mostra como dois tripletes sobrepostos e sua integral indica a existência quatro hidrogênios. A não equivalência desses hidrogênios indica que a conformação do núcleo interferiu na livre rotação da cadeia alquímica. Este desdobramento não pode ser atribuído a um possível isomerismo Z-E, já que neste caso os hidrogênios imínicos seriam totalmente diferentes, e isso não ocorreu.



**Figura 31** Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do composto produto final **V**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,3-fenilenodiamino. Em **a** mostra-se a parte aromática expandida e em **b** a expansão dos hidrogênios  $\alpha$  ao oxigênio da cadeia alifática.

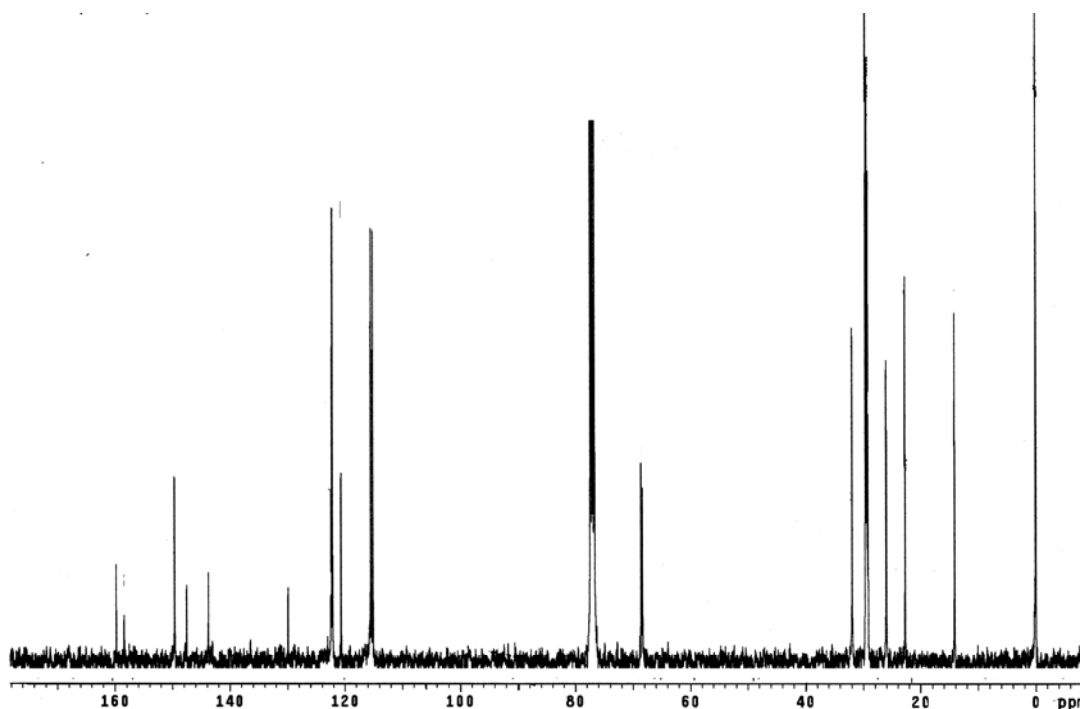


**Figura 32** Três possíveis conformações, **a**, **b** e **c** para o composto **V**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,3-fenilenodiamino. Observe que as configurações apresentadas são para o isômero trans.



Assumiu-se que o composto seja o isômero trans, isso devido ao seu comportamento mesomórfico tratado a seguir. A **figura 32** mostra as três possíveis conformações para o composto **V**, N,N'-Bis-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,3-fenilenodiamino são mostradas. Os hidrogênios do anel benzênico, Hc e Hb, estão no multiplete junto com o singlete do clorofórmio em 7,3 ppm. Os hidrogênios imínicos, Ha, se encontram em 8,75 ppm e os dois hidrogênios dos anéis triazólicos, He, em 8,5 ppm, ambos como um singlete. Os hidrogênios orto ao anel triazol, Hf, está em 7,7 ppm e os hidrogênios orto ao grupamento decaloxi, Hg, estão em 7,0 ppm e eles acoplam entre si com  $J = 9,6\text{Hz}$ . Os hidrogênios Hd, do anel meta substituído, aparecem como um dublete em 6,9 ppm.

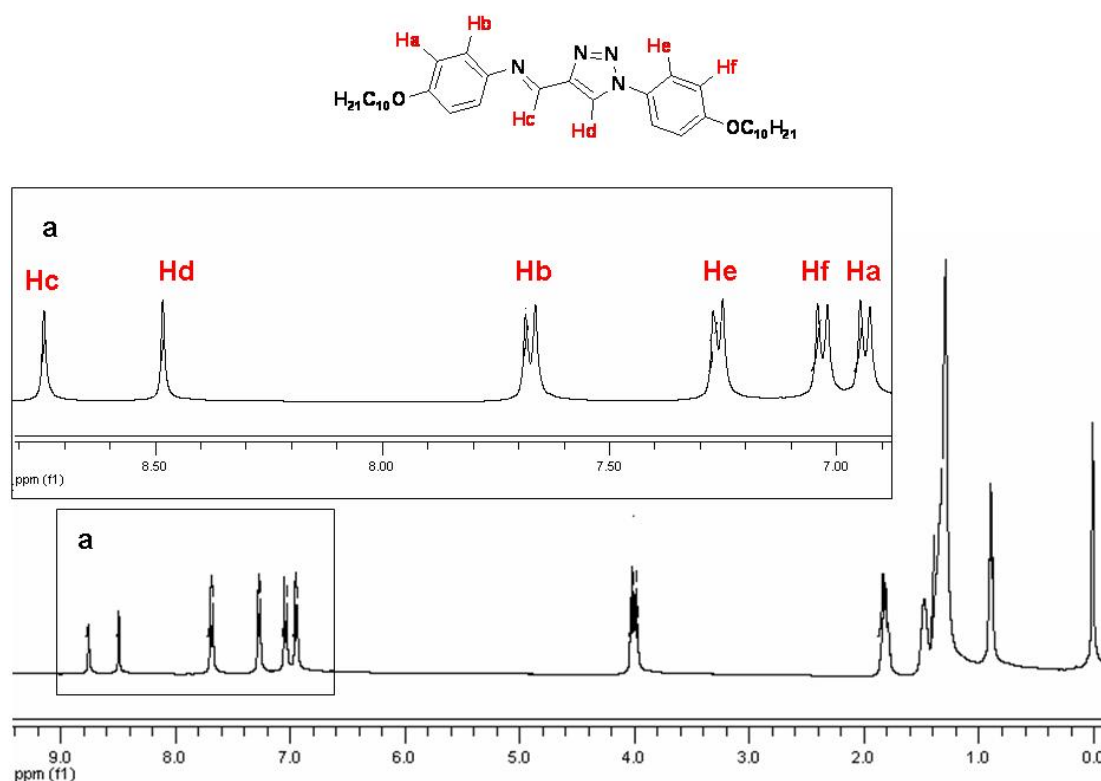
No espectro  $^{13}\text{C}$ , **figura 33**, observa-se os dois carbonos  $\text{sp}^3$  diferentes, em 68,31 e 68,53, nesta região estaria o carbono  $\alpha$  ao oxigênio, e neste caso há dois sinais, indicando a não equilavência das cadeias alquílicas. Há também a existência de um carbono  $\text{sp}^2$  a mais confirma esta proposta de análise e ainda que não foram todos os hidrogênios e carbonos que perderam sua equivalência química.



**Figura 33** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto produto final V, N,N'-Bis-[1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,3-fenilenodiamino

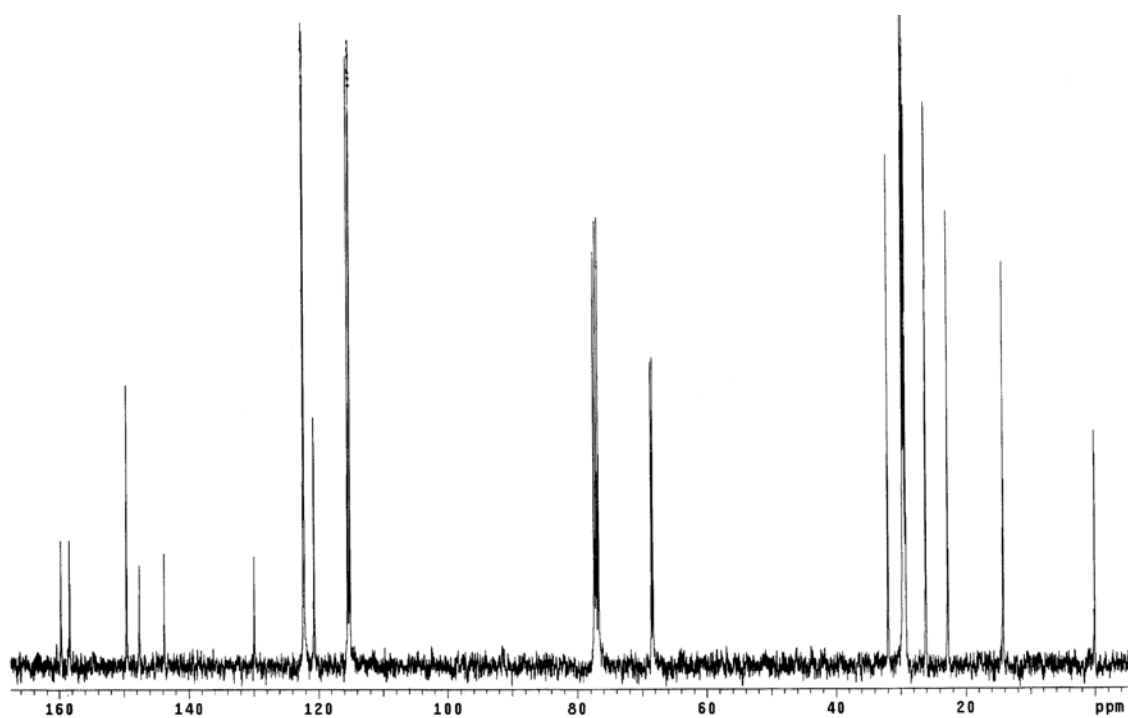
O composto **VI** foi obtido após recristalização em etanol fornecendo 94,57% de rendimento. O composto foi caracterizado por I.V., RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  está disposto na **figura 34**. O hidrogênio imínico foi observado como um singlete em 8,47 ppm. O hidrogênio do anel triazol foi observado em 8,48 ppm, sendo esses valores muito próximos dos obtidos para os outros compostos finais da mesma série. Os dois sistemas AA'XX' diferentes foram observados na forma de quatro dubletes com integral referente a dois hidrogênios cada. O dublete mais deslocado em 7,67 ppm é referente aos hidrogênios orto ao anel triazol, que acoplam com os hidrogênios do dublete centrado em 6,935 ppm, com  $J=8,8$  Hz. Os outros dois dubletes, em 7,26 ppm e em 7,03 ppm,  $J= 8,4$  Hz, são referentes ao sistema AA'XX', oriundo da arilamina. Os hidrogênios  $\alpha$  ao oxigênio das cadeias alquica saíram juntos na forma de dois tripletes sobrepostos, de integração para quatro hidrogênios, centrado em 3,99 ppm.



**Figura 34** Espectro de hidrogênio e região aromática expandida do composto VI 4-deciloifenil-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-amina.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  apresentou os deslocamentos típicos já apresentados nos outros compostos da série. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  está disposto na **figura 35**.



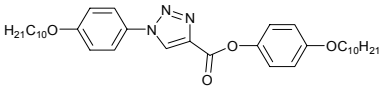
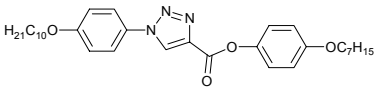
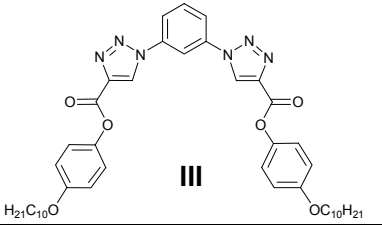
**Figura 35** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{CDCl}_3$ , do composto **VI**, 4-deciloifenil-[1-(4-deciloifenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-amina.

### 3.4 Comportamento mesomórfico.

Todos os compostos finais tiveram suas propriedades térmicas estudadas por calorimetria diferencial de varredura, DSC, e por microscopia de luz plano polarizada.

As temperaturas e as entalpias ( $\Delta H$ ) de transição de fase referentes às séries homólogas I e III, derivados do ácido propiônico contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol no núcleo rígido das moléculas, estão dispostas na **tabela 6**.

**Tabela 6** Temperaturas de transição de fase e valores de entalpia de transição para os homólogos das séries I e III. As temperaturas de transição em graus Celcius e entalpias em  $\text{kJ.mol}^{-1}$

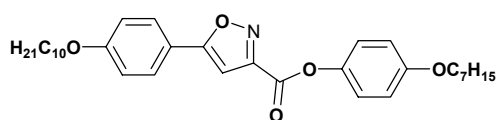
					
<b>Ia</b>					
Cr I		Cr II		SmC	I
•	117,2 [32,7]	-----		• 155,5 [7,99]	•
					
<b>Ib</b>					
Cr I		Cr II		SmC	I
•	114,9 [27,03]	-----		• 152,8 [7,36]	•
					
<b>III</b>					
Cr I		Cr II		SmC	I
•	84,0 [9,03]	• 167,1 [26,87]		-----	•

CrI=cristal I; CrII=cristal II; SmC= mesofase esméctica C; I=líquido isotrópico. Os valores entre colchetes são referentes às entalpias de transição, sendo os mesmo obtidos por DSC a uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ} \text{C min}^{-1}$ .

Todos os membros homólogos da série I apresentaram mesofase SmC. Os dados da resolução de raio-X do composto permitem evidenciar a predisposição para formação de mesofases esmélicas. Percebe-se que o arranjo lamelar das moléculas no estado sólido facilitou a formação de camadas na mesofase, a formação de camadas é característico do comportamento esmetogênico, no caso do tipo C. O intervalo de ocorrência da mesofase para os homólogos da série I,  $n=10$  e  $n=7$ , são parecidas.

O aumento da cadeia alquílica não acarretou mudança no tipo de mesomorfismo. Houve apenas um leve incremento na temperatura de fusão do homólogo  $n=10$  para  $n=7$ . Isso é justificado já que cada grupo metilênico provoca um aumento das atrações intermoleculares lateral, devido a sua polarizabilidade. O efeito é pequeno já que somente mudou-se uma das cadeias alquílicas.

Comparando os valores de temperatura de transição para o composto homólogo Ia com os valores obtidos, por Silva *et al* para o homólogo similar, isogeométrico, contendo o anel isoxazol ao invés do heterociclo [1,2,3]-triazol, **figura 36**, percebe-se que houve aumento na estabilidade térmica do homólogo contendo o anel [1,2,3]-triazol, porém o intervalo de ocorrência da mesofase é maior no homólogo contendo o anel isoxazol. Houve também o desaparecimento da mesofase nemática, isso deve ter ocorrido devido ao maior momento de dipolo horizontal em função da presença do grupo isoxazol.



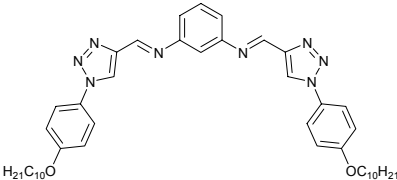
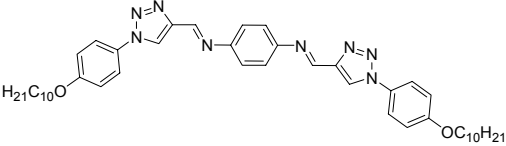
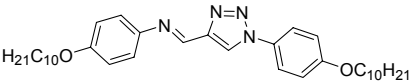
**C 82,0 Sc 145,6 N 153,3 I**

**Figura 36** Comportamento mesomórfico para o composto 3-(4-heptiloxifenil)carboxi-5-(4-deciloifenil)isoxazol, isogeométrico com o homólogo Ia, da série I.

O homólogo da série III não apresentou comportamento mesomórfico, sendo observado somente transições cristal-cristal e cristal líquido isotrópico para a série.

As temperaturas e as entalpias ( $\Delta H$ ) de transição de fase referentes a segunda série de compostos, os derivados do álcool propargílico contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol no núcleo rígido das moléculas, estão dispostas na **tabela 7**.

**Tabela 7** Temperaturas de transição de fase e valores de entalpia de transição para a de compostos derivados do ácido propiônico, serie IV. As temperaturas de transição em graus Celcius e entalpias em  $\text{kJ.mol}^{-1}$

 <p style="text-align: center;"><b>IV</b></p>						
Cr I		Cr II		SmC		I
•	106,5 [26,57]	•	----	•	141,8 [8,58]	•
 <p style="text-align: center;"><b>V</b></p>						
Cr I		Cr II		SmC		I
•	99,0 [9,7]	•	-----	•	139,0 [2,5]	•
 <p style="text-align: center;"><b>VI</b></p>						
Cr I		Cr II		SmC		I
•	79,6 [31,21]	•	-----	•	131,7 [8,09]	•

CrI=cristal I; CrII=cristal II; SmC= mesofase esméctica C; I=líquido isotrópico. Os valores entre colchetes são referentes às entalpias de transição, sendo os mesmo obtidos por DSC a uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ} \text{C min}^{-1}$ .

As bases de Schiff são conhecidas como boas geradoras de mesomorfismo. A presença do átomo de nitrogênio altera o momento de dipolo e interfere nas interações laterais do núcleo. As interações laterais, oriundas da presença da base de Schiff na parte central, beneficiam a formação de camadas, gerando com isso mesofases esméticas. Somente o isômero *trans* possui anisometria geométrica adequada para a formação de mesofase, por isso, como todos os compostos destas séries apresentaram comportamento mesomórfico assume-se que o isômero obtido é o isômero *trans*.

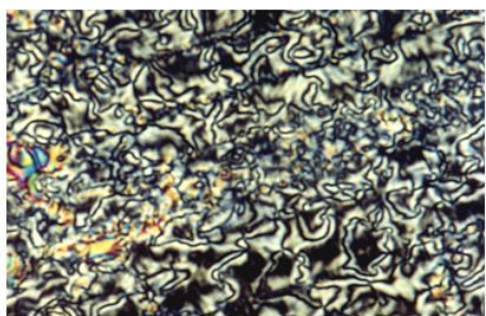
A mesofase esmética na série V é termicamente mais estável que na série IV. A substituição 1,4 na parte central, como vista na série V, torna a mesma mais linear, ou seja, calamítica do que na série IV. Tal anisometria geométrica permite uma melhor interação lateral entre a parte central das moléculas, favorecendo a mesofase esmética.

Comparando entre si as séries VI e I, observa-se que há a substituição do grupo carbonila pelo grupo imínico fez com que houvesse uma diminuição na estabilidade térmica, o que é caracterizado pela diminuição da temperatura na transição isotrópica, mas o intervalo de existência da mesofase continuou da mesma magnitude.

Todas as mesofases foram caracterizadas por microscopia de luz plano polarizada. Essa técnica também foi usada para caracterizar as texturas das mesofases. Como foi relatado, todos os compostos das duas séries apresentaram comportamento esmetogênico C. As mesofases esméticas C podem apresentar diferentes tipos de texturas dependendo da natureza dos constituintes e das condições de contornos (tratamento vidro/lamínula). Tais texturas são observadas no resfriamento do líquido isotrópico. Todos os compostos de ambas as séries



apresentaram textura do tipo *Schlieren*. Na **figura 37** encontra-se algumas fotos exemplificando tal textura observada.

**a****b****c****d**

**Figura 37** Mesofase esméctica C, exibindo textura *Schlieren*, observada nos produtos finais: em **a** e **d** são mostradas duas fotos de microfotografia do composto **V**, em **a** a 124,0 °C e em **b** a 116,8°C, ambas com ( 33x ) de aumento; em **b** e **c** são mostradas duas fotos de micrografia do composto **la**, em **b** a 132,5°C, (33X) e em **c** a 152,3°C, (66X).

## 4. Conclusão.

Foram sintetizados seis novos compostos com o heterociclo[1,2,3]-triazol no núcleo rígido das moléculas. Tendo todos apresentado comportamento mesomórfico comprovou-se o promissor uso deste heterociclo como gerador de mesomorfismo.

A catálise por Cu(I) se mostrou satisfatória para sintetizar o heterociclo pretendido, porém, quando usou-se compostos com dupla funcionalidade ácido-alquino o método não foi régio-seletivo.

O uso da unidade propinil como fonte da tripla ligação para a ciclo-adição 1,3-dipolar mostrou-se versátil, diminuindo o número de etapas para obtenção dos produtos finais.

A curvatura esperada na parte central da molécula não foi obtida, tendo todos os compostos se comportado como mesôgenos calamíticos.

A partir da estrutura de raio-X comprovou-se a baixa curvatura da série derivada do ácido propargílico.

Os compostos da I, derivados do ácido propiólico, e os compostos IV, V e V, derivados do álcool propargílico, apresentaram comportamento mesomórfico do tipo Smc, devido ao fato das interações laterais serem maiores do que as interações terminais. Somente o composto III não apresentou comportamento líquido cristalino.

## 5 Parte Experimental.

### 5.1 Instrumentação.

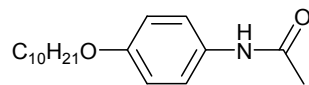
Os espectros de infravermelho foram feitos em um aparelho Perkin Elmer Modelo 781.

As análises espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono foram obtidas em um espectrômetro Brücker, AC 400 MHz. Os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm), relativos ao tetrametilsilano (TMS), padrão interno de referência. Para todos os compostos foi usado como solvente  $\text{CDCl}_3$  (clorofórmio deuterado).

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram medidas em um calorímetro Perkin Elmer DSC-2, usando com referência interna o Índio, cujo valor de  $\Delta H$  é igual a 3,26 kJ/mol (6,8 cal/g)

Os pontos de fusão e as fotos das texturas foram obtidas a partir de um microscópio de luz polarizada Olympus B 202, equipado com placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage. Uma câmera Olympus PM 30 foi acoplada ao microscópio, para as fotos desejadas.

## 5.2 Sínteses.

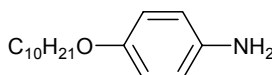


### **p-deciloxiacetanilida(1).**

Em um balão de 500 mL, equipado com condensador, 18 g (119,07 mmol) de p-hidroxiaacetanilida e 21,82 g de bromodecano ( 20,5 mL, 98,66 mmol) foram dissolvidos em 200 mL de butanona. Logo após foram adicionados 19,75 g de carbonato de potássio; a suspensão resultante foi mantida sob refluxo e agitação mecânica por 46 horas. Após resfriamento a mistura foi filtrada e a butanona foi retirada no rotaevaporador. O sólido foi então recristalizado em hexano, resultando em um sólido branco, pf. 89,6°C (78%).

**IV** (KBr  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3319; 2923; 2849; 1662; 1466; 826.

**RMN  $^1\text{H}$ :** (  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,88 (m, 4H); 1,41(m, 13H); 1,75 (m, 2H); 2,13 (s, 3H); 3,91 (t,  $J=6,4\text{Hz}$ , 2H); 6,831 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H); 7,36 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H).



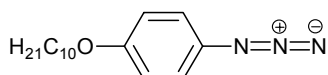
### **p-deciloxi-anilina(2).**

Em um balão de 500 mL equipado com condensador, 19g (68,59 mmol) de p-deciloxiacetanilida foram suspensos em 150 mL de água. Adicionou-se, aos poucos, 150 mL de HCl concentrado. A mistura foi colocada sob aquecimento e assim que o refluxo começou, o sólido entrou em solução. A solução resultante então, permaneceu sob refluxo durante 24 horas. Após resfriamento, o meio reacional foi neutralizado com solução NaOH 1,0 M, precipitando com isso um sólido cinza, que foi filtrado em funil de buchner. Para auxiliar sua secagem, o

sólido foi dissolvido em éter etílico, sendo a solução então seca com sulfato de sódio e o solvente retirado no rota evaporador. O rendimento foi quantitativo, pf. 50,2°C

**IV** (KBr<sub>max</sub>  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3380; 3310; 2920; 2851; 1515; 1248; 823.

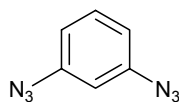
**RMN <sup>1</sup>H:** ( CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0,88 (m, 3H); 1,30 (m, 14H); 1,73 (q,  $J=7,2$ Hz, 2H); 3,2 (s, largo, 2H); 3,87(t,  $J=6,4$ Hz, 2H); 6,64 (d,  $J=8,4$ Hz, 2H); 6,74(d,  $J=8,8$ Hz, 2H).



### 1-azido- 4-deciloxy-benzeno(3).

Em um béquer de 500 mL foram dissolvidos 4,061g (20,4 mmol) de p-deciloanilina em 22 mL de uma solução 16,2 M de HCl aquoso. Essa solução foi mantida sob forte agitação mecânica e resfriada até 5°C em banho de água e sal de cozinha. Lentamente sobre ela foi adicionada uma solução de 1,55g (22,44 mmol) de NaNO<sub>2</sub> em 5mL de água, deixando-se sob agitação por meia hora. Em seguida, de forma lenta, foi adicionada ao meio reacional, uma solução aquosa resfriada de 1,6g (24,48 mmol) de NaN<sub>3</sub>. Durante as duas adições a temperatura não ultrapassou 5°C. Há um forte desprendimento de gás durante todo o processo. O banho de gelo foi retirado e a solução foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por duas horas. Em seguida, tratou-se o meio com éter etílico (3X de 50 mL). As fases orgânicas combinadas foram secas com sulfato de sódio, e o solvente foi retirado no rota-evaporador, resultando em um óleo preto viscoso que foi colunado com hexano em coluna de sílica gel. Por fim, o hexano foi retirado no rota-evaporador, resultando em um fino óleo amarelo (71%) que foi armazenado em geladeira, onde solidificou.

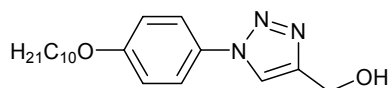
**IV** (KBr<sub>max</sub>  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3388; 2953; 2862; 2111; 1504; 1244; 825.



**1,3-diazido-benzene(4).**

Em um béquer de 500 mL, foram dissolvidos 6,0g (55,51 mmol) de m-fenilenodiamina e 40mL de uma solução 16,2 M de HCl aquoso. Essa solução foi mantida sob forte agitação mecânica e resfriada até 5°C em banho de água e sal de cozinha. Lentamente sobre ela foi adicionada uma solução de 8,418 (122,22 mmol) de NaNO<sub>2</sub> em 8mL de água, deixando-se sob agitação por meia hora. Em seguida, de forma lenta, foi adicionada ao meio reacional, uma solução aquosa resfriada de 8,64g (133,0 mmol) de azida de sódio. Durante as duas adições a temperatura não ultrapassou 5°C. Há um forte desprendimento de gás durante todo o processo. O banho de gelo foi retirado e a solução foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por duas horas. Em seguida, tratou-se o meio com éter etílico (3X de 50 mL), precipitando um sólido. As fases orgânicas combinadas foram secas com sulfato de sódio, o solvente foi retirado no rota-evaporador, resultando em um óleo preto viscoso, sendo esse constituído de uma parte solúvel em hexano e outra não. A parte não solúvel em hexano foi dissolvida em etanol, que foi evaporado em rota-evaporador. O resultado foi 2,3g (34,50%) de um óleo muito viscoso de cor vinho acentuada, que foi armazenado em geladeira.

**IV** (KBr<sub>max</sub>  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2406; 2253; 2114; 1591; 1259; 853.

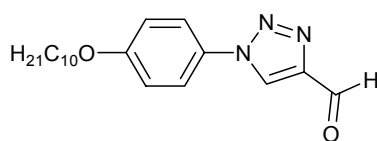


**Álcool 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-il metílico(5).**

0,407g do álcool propargílico ( 7,26mmol; 0,43mL,  $d = 0,95\text{g/mL}$ ), 2g de 1-azido-4-deciloxi-benzeno(**3**) (7,26mmol), 0,138g de CuI ( 0,726mmol) e quantidade catalítica de trietilamina foram suspensos em 15mL de água em 15mL de etanol, em um balão de 100mL, e permaneceram sob agitação mecânica e aquecimento de 70°C, por 48 horas. Resfriou-se a temperatura ambiente precipitando um sólido que foi filtrado em funil de buchner e lavado com água. O sólido, levemente esverdeado, foi recristalizado em hexano. O rendimento foi de 1,9g (79,25%). P.f. 85,6 °C.

**IV** (KBr  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3313; 3071; 2919; 2850; 1522; 1255; 837.

**RMN  $^1\text{H}$** : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,88 (m, 2H); 1,32 (m, 15H); 1,79 (m, 2H); 2,37(s, 1H); 4,00 (t,  $J=6,4\text{Hz}$ , 2H); 4,92 (s, 2H); 7,00(d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H); 7,59 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H); 7,89 (s,1H).



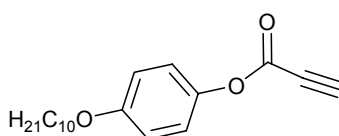
**1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído (6).**

Sob atmosfera inerte em um balão de três bocas de 150mL, previamente flambado com secador, foram adicionados 25mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, dissolvendo-se então 1,5g do álcool [1-(4-deciloxi-fenil)-1,2,3-triazol-4-il] metílico(**4**) e 4,5g de  $\text{MnO}_2$  ativado. A suspensão foi deixada sob fluxo contínuo de Ar durante 26h. Foi feita, então, uma pastilha com sílica gel da suspensão. Com a pastilha fêz-se

coluna cromatográfica em sílica gel, usando-se acetato:hexano 1:2 como eluente, que resultou em 1,26g em um sólido branco (84,9%). P.f. 94,6<sup>0</sup>C.

**IV**(KBr<sub>max</sub>  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3313; 3071; 2919; 2850; 1522; 1255; 837.

**RMN H<sup>1</sup>**: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0,88 (m, 3H); 1,28 (m, 2H); 1,47 (m, 2H); 1,82 (q,  $J=3,2$ Hz, 2H); 4,02 (t,  $J=6,4$ Hz, 2H); 7,04 (d,  $J=8,8$ Hz, 2H); 7,64 (d,  $J=8,8$ Hz, 2H); 8,43 (s, 1H); 10,21 (s, 1H).



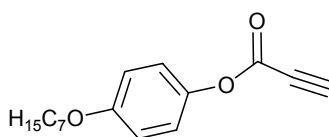
**Propionato de 4-deciloxi-fenila(7).**

Em balão de três bocas de 150 mL, previamente flambado com secador, sob fluxo de Ar, foram suspensos 2,0g de 4-deciloxi-fenol ( 8mmol) e dissolvido 0,52g de ácido propiônico ( 7,4 mmol; 0,46mL;  $d=1,138$  ), em 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. A temperatura do meio foi reduzida a 0<sup>0</sup>C com a ajuda de um banho de sal de cozinha e gelo. Adaptou-se, então, um funil de adição e pelo qual se adicionou uma solução de 1,53g (7,4 mmol) de DCC e 0,009g ( 0,074 mmol) de DMAP, em 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A adição durou uma hora e a temperatura do meio reacional não passou de 5<sup>0</sup>C. O banho de gelo foi retirado e a reação foi levada a temperatura ambiente, permanecendo assim por três horas. A suspensão foi filtrada em funil de buchner e o solvente foi retirado no rota-evaporador, resultando em um óleo marrom claro, muito viscoso, tratado com hexano. O hexano foi então retirado no rota-evaporador, resultando em óleo viscoso levemente marrom, que foi lentamente tornando-se sólido. Obteve-se 2g (87,2%). P.f.= (33,9-35,7)<sup>0</sup>C.

**IV** (KBr<sub>max</sub>  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3488; 3287; 2920; 2852; 2139; 1718; 1506; 1225; 827.

**RMN H<sup>1</sup>**: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0,88 (m, 3H); 1,30 (m, 3H); 1,76 (q,  $J=6,8$ , 2H); 3,05 (s, 1H); 3,93 (t,  $J=5,6$ Hz, 2H); 6,88 (d,  $J=9,2$ Hz, 2H); 7,04 (d,  $J=9,2$ Hz, 2H)



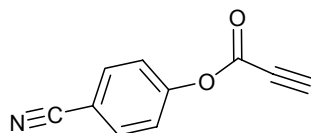


### Propionato de 4-heptoxi-fenila(8).

Procedimento semelhante ao propionato de 4-deciloxi-fenila (7), com exceção que o propionato de 4-heptoxi-fenila (8) é um óleo marrom claro em temperatura ambiente e foi colunado em sílica gel tendo como eluente hexano:acetato 2:1 .Rendimento 92% ; 2,25g.

**IV** (KBr  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3488; 3287; 2920; 2852; 2139; 1718; 1506; 1225; 827.

**RMN  $^1\text{H}$** :( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,29 (m, 3H); 1,77 (m, 2H); 3,06 (s, 1H); 3,93 (t,  $J=5,4\text{Hz}$ , 2H); 6,88 (d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H); 7,04 (d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H)

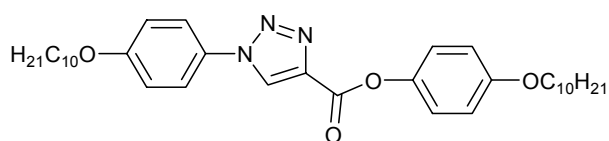


### Propionato de 4-ciano-fenila(9).

Procedimento semelhante ao propionato de 4-deciloxi-fenila (7), com exceção que o propionato de 4-ciano-fenila (9) é um sólido amarelado que foi recristalizado em acetonitrila. Rendimento 2,43g, 82%. Não funde, decompõe próximo a noventa graus.

**I.V.** (KBr  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3327; 3235; 2928; 2850; 2136; 2121; 1730; 1497; 1218; 825.

**RMN  $^1\text{H}$** :( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3,171 (s, 1H); 7,30 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H); 7,72 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H)



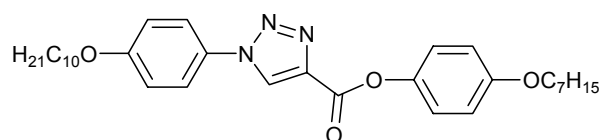
**1-(4-deciloxyfenil)-[1,23]-triazol-4-acetato de 4-deciloxi-fenila(Ia).**

Em um balão de 100mL foram suspensos em 50 mL de uma solução 1:1 de etanol:água, 2,058g (6,81mmol) de propionato de 4-deciloxi-fenila(**7**), 1,87g (6,81mmol) de 1-azido- 4-deciloxi-benzeno(**3**), 0,129g de iodeto de cobre(I) (0,681mmol) e 1 gota de trietilamina. Adaptou-se um condensador, e a suspensão resultante foi aquecida até 80°C por duas horas, de forma a solubilizar tudo que estava em suspensão. Em seguida, a solução resultante foi mantida em 60 °C por 26 h. A solução foi resfriada, precipitando um sólido que foi filtrado em funil de buchner e lavado com água destilada. Solubilizou-se em hexano e o sólido não solúvel foi filtrado e recristalizado em acetonitrila. Rendeu 2,97g (75,77%) de um sólido levemente amarelado.

**IV** (KBr  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3142; 2920; 2851; 1723; 1518; 1250; 827.

**RMN  $^1\text{H}$** , ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,88(m, 6H); 1,27(m, 4H); 1,45(m, 2H); 1,80(m, 4H); 3,5 (t, 2H); 4,02(t, 2H); 6,93 (d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H); 7,10 (d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H); 7,16(d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H); 7,66 (d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H); 8,55 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$** , ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10,419; 18,98; 22,29; 22,34; 25,42; 25,63; 25,68; 25,86; 28,19; 64,68; 64,82; 111,36; 111,73; 118,62; 118,68; 122,61; 125,68; 136,19; 139,78; 153,40; 155,77; 156,32.



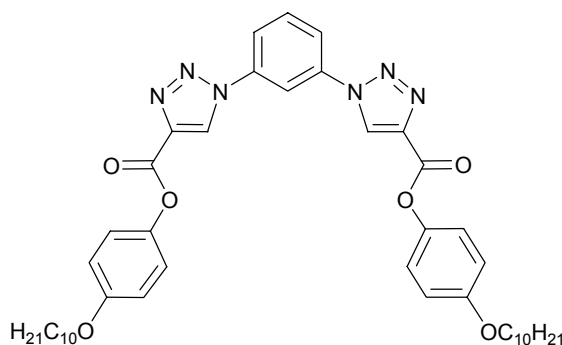
**1-(4-deciloxyfenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-heptiloxi-fenila (Ib).**

Procedimento igual foi seguido para o 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloxi-fenila(**Ia**). Rendimento de 1,53g (74,3%), sólido marrom claro.

**IV** (KBr  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3141; 2921; 2851; 1725; 1519; 1252; 829.

**RMN  $^1\text{H}$** , ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,87(m, 6H); 1,28(m, 4H); 1,34(m, 2H); 1,90(m, 4H); 3,95 (t, 2H); 4,15(t, 2H); 6,93 (d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H); 7,04(d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H); 7,15(d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H); 7,66 (d,  $J=9,2\text{Hz}$ , 2H); 8,56 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$** , ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,35; 22,90; 26,22; 26,27; 29,34; 29,49; 29,59; 29,79; 32,05; 32,12; 68,65; 68,78; 115,33; 115,71; 122,57; 122,71; 126,53; 129,63; 140,18; 143,72; 157,37; 159,72; 16,31.



**1,3-bis-[1-(4-deciloxyfenil)-[1,2,3]-triazol-4-acetato de 4-deciloxyfenila]benzeno (III).**

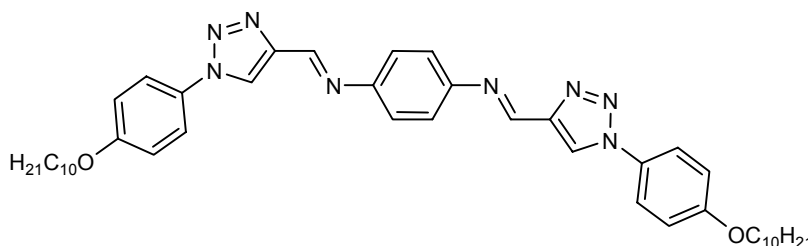
Em um balão de 50mL foram suspensos, em 30 mL de uma solução 1:1 de etanol:água, 0,991g (3,28mmol) de propionato de 4-deciloxi-fenila(**7**), 0,26 (1,64mmol) de 1,3-diazido-benzeno(**4**), 0,03g de iodeto de cobre(I) (0,164mmol) e 1 gota de trietilamina. Adaptou-se um condensador e a solução resultante foi mantida sob aquecimento por 48h a 70°C. Após resfriamento houve a formação de

um precipitado preto, este foi separado e dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e então o que não foi solúvel foi filtrado, o solvente então foi retirado no rota-evaporador, resultando em um sólido marrom. Este sólido então foi macerado em hexano separando-se uma parte não solúvel, este sólido então foi recristalizado em acetonitrila, rendendo 0,59g (47%) de um sólido vermelho intenso.

**IV** ( $\text{KBr}_{\text{max}}$   $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2921; 2851; 1754; 1504; 1220; 861.

**RMN  $^1\text{H}$** , ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,89(m, 6H); 1,48(m, 6H); 1,81(m, 4H); 3,96 (t, 4H); 6,94 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 4H); 7,17(d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 4H); 7,83(t,  $J=8,0\text{Hz}$ , 1H); 7,98 (d,  $J=8,0\text{Hz}$ , 2H); 8,41(s, 1H); 8,80(s, 2H)

**RMN  $^{13}\text{C}$** , ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,13; 22,69; 26,05; 29,27; 29,33; 29,40; 29,58; 31,91; 68,44; 113,07; 115,15; 121,12; 122,24; 126,24; 131,89; 137,56; 140,71; 143,37; 157,27; 159,0,3.



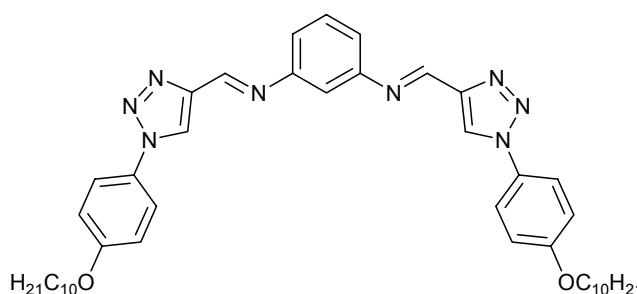
**N,N'-Bis-[1-(4-deciloxyfenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,4-fenilenodiamino(IV).**

0,04g (0,343mmol) de p-fenilenodiamina foi dissolvido em 30 mL de etanol em um balão de 50 mL. Logo após foi adicionado 0,225g (0,686mmol) de 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído(**6**) e algumas peneiras moleculares. Adaptou-se um condensador e a suspensão foi aquecida até total dissolução e permaneceu em refluxo por 48 h. Após resfriamento, precipitou um sólido que foi recristalizado em hexano:acetato de etila 10:1. Fornecendo um 0,159g (63,6%) de sólido marrom claro.

**IV**(KBr<sub>max</sub>  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3112; 2921; 2851; 1627; 1517; 1248; 830.

**RMN <sup>1</sup>H**, (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0,89(m, 6H); 1,28(m, 6H); 1,82(m, 4H); 4,02 (t, 4H); 7,05(d,  $J=8,0$ Hz, 4H); 7,33(s, 4H); 7,69(d,  $J=8,0$ Hz, 4H); 8,52(s, 2H); 8,79(s, 2H)

**RMN <sup>13</sup>C**, (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 14,36; 22,92; 26,23; 29,38; 29,56; 29,60; 29,79; 32,13; 68,78; 115,32; 115,69; 121,32; 122,25; 122,46; 130,05; 147,53; 149,84; 151,77; 160,08.



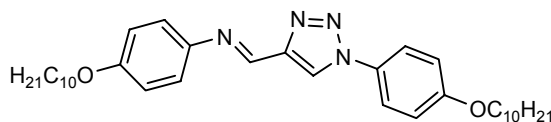
**N,N'-Bis-[1-(4-deciloxyfenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-1,3-fenilenodiamino(V).**

0,1g (0,562mmol) de hidrocloreto de m-fenilenodiamina foi suspenso em 30 mL de etanol em um balão de 50 mL. Logo após, foram adicionados 0,55g (1,67mmol) de 1-(4-deciloxi-fenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído(**6**), 0,1g (1,124mmol) de acetato de sódio e algumas peneiras moleculares. Adaptou-se um condensador e a suspensão foi aquecida até total dissolução e permaneceu em refluxo por 48 h. Após resfriamento, precipitou um sólido que foi recristalizado em acetonitrila. Resultando em 0,349g (83,2%) de um sólido levemente amarelado.

**IV** (KBr<sub>max</sub>  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3130; 2920; 2851; 1691; 1518; 1254; 833.

**RMN <sup>1</sup>H**, (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0,89(m, 6H); 1,47(m, 6H); 1,80(m, 4H); 4,01(d/t, 4H); 6,95 (d,  $J=9,6$ Hz, 4H); 7,03(d,  $J=9,6$ Hz, 4H); 7,27(m, 2H); 7,67 (d,  $J=9,4$ Hz, 2H); 8,48(s, 2H); 8,75(s, 2H).

**RMN  $^{13}\text{C}$** , ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,12; 22,69; 26,00; 26,05; 29,16; 29,33; 29,38; 29,57; 31,91; 68,31; 68,53; 115,09; 115,43; 120,67; 122,18; 122,52; 122,46; 129,90; 143,75; 147,55; 149,62; 158,41; 159,79.



**4-deciloxyfenil-[1-(4-deciloxyfenil)-[1,2,3]-triazol-4-il-metileno]-amina(VI).**

0,5g (2,0mmol) de p-deciloanilina(**2**) e 0,65g (2,0mmol) de 1-(4-deciloxyfenil)-[1,2,3]-triazol-4-carbaldeído(**6**) foram suspensos em 50 mL de etanol. Adaptou-se um condensador e a suspensão foi aquecida até total dissolução e permaneceu em refluxo por 12 horas, sendo, em seguida, resfriada precipitando um sólido que foi recristalizado em etanol, rendendo 1,06g (94,57%) de um sólido branco.

**IV** ( $\text{KBr}_{\text{max}}$   $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3112; 2919; 2851; 1633; 1520; 1250; 834.

**RMN  $^1\text{H}$** , ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,89(m, 6H); 1,48(m, 6H); 1,79(m, 4H); 3,96 (d/t, 4H); 6,93 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H); 7,03(d,  $J=8,4\text{Hz}$ , 2H); 7,26(t,  $J=8,4\text{Hz}$ , 2H); 7,67 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H); 8,48(s, 1H); 8,74(s, 2H).

**RMN  $^{13}\text{C}$** , ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,12; 22,69; 26,01; 26,06; 29,33; 29,38; 29,58; 31,91; 68,31; 68,52; 115,09; 115,42; 120,65; 122,16; 122,25; 129,90; 143,76; 147,56; 149,57; 158,39; 159,76.

## 6. Bibliografia.

1. DEMUS, D.; GOODBY, J.W.; SPIESS, H.W.; VILL, V. Handbook of liquid Crystal, v.1, Wiley-VCV, Weinheim, **1988**.
2. BECHTOLD, I.H.; Efeitos de Superfície e de Confinamento na Ordem Orientacional de Cristais Líquidos, Tese doutorado, USP, **2004**.
3. DEMUS, D.; GOODBY, J.W.; SPIESS, H.W.; VILL, V.; Handbook of liquid Crystal, v.3, Wiley-VCV, Weinheim, **1988**.
4. BONVENT, J.J.; BECHTOLD, I.H.; VEGA, M.L.; OLIVEIRA, E.A.; Phys. Rev. E 62, 3775, **2000**.
5. a) NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; TAKAESOE, H.; Distinct Ferroelectric Liquid Crystals Consisting of Banana Shaped Achiral Molecules, *J. Mat. Chem.*, v.6, p.1231-1234, **1996**. b) SHEN, D.; DIELE, S.; WIRT, I.; TSCHIRSKE, C., A Novel Class of Non-Chiral-Banana-Shaped Liquid Crystals with Ferroelectric Properties. *Chem. Commun.*, p. 2573-2574, **1998**.
6. BLINOV, L. M. Electro-optical and Magneto-optical Properties of Liquid Crystals, Belfast: The Universities Press Ltd, **1983**.
7. COLLINGS, P.J.; PATLE, J.S.; Handbook of Liquid Crystal research, New York; Oxford University Press, **1997**.
8. VERTOGEN, G.; JEU, W. H.; Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals. Berlin: Springer- Verlag, **1988**.
9. KHOO, I. C., Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena. New York: John Wiley & Sons, **1995**.
10. PRIESTLEY, E.B.; WOJTOWICZ, P.J.; SHENG, P.; Introduction to Liquid Crystal, New York; Plenum Press, **1979**.
11. a) ADAM, D.; SCHUHMACHER, P; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACH, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. Fast Photoconduction in the Highly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid Crystal. *Nature*, 371, 141 – 143, **1994**. b) SCHADT, M. Linear and Non-linear Liquid Crystal Materials: Electro-optical Effects and Interactions, Their Application in Present and Future Devices. *Liq. Crys*, 14, 73, **1993**.

12. a) CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; O'NEILL, M.; NICHOLLS, J. E. Photopolymerization and Cross-Linking of Electroluminescent Liquid Crystals Containing Methacrylate and Diene Photopolymerizable End Groups for Multilayer Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, 14, 1477 – 1487, **2002**. b) TORGOVA, S.; STRIGAZZI, A. Organic Electroluminescent Materials. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 375, 61 – 72, **2002**. c) EASTWOOD, A. J.; CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; FOWLER, S.; KELLY, S. M.; KHAN, S. M.; NICHOLLS, J. E.; O'NEILL, M. Synthesis and Luminous Properties of Electroluminescent Liquid Crystals. *Synth. Me.*, 121, 1659 – 1660, **2001**.

13. Van HAAREN, Jos. Liquid Crystals: out of the Groove, *Nature*, London: v.392, p. 331-333, **1998**.

14. IKEDA, T.; TSUTSUMI, O.; Optical Switching and Image Storage by Means of Azobenzene Liquid-crystals Films. *Science*, London: v. 268, p 1873-1875, **1995**.

15. a) KIRSCH, P.; BREMER, M. Nematic Liquid Crystals for Active Matrix Displays: Molecular Design and Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* V.39, p.4216-4235, **2000**. b) MENOZI, M.; NAPFLIN, U.; KRUEGER, H.; CRT versus LCD: A Pilot Study on Visual Performance and Suitability of Two Display Technologies for Use in Office Work. *Displays*, v.20, p.3-10, **1999**. c) TOMBLING, C.; TILLIN, M.; Innovations in LCD Technology. *Synthetic Metals*, v.122, p.209-214, **2001**.

16. a) KATRINZKY, A. R.; WANG, J.; LEEMING, P.; STEEL, P.J.; Chiral 1,2,4-Triazole Derivatives as Potential Synthetic Intermediates. *Tetrahedron: Asymmetric* ; v. 7, n.6, p. 163-1640, **1996**. b) BULGER, P.G.; COTTERELL, I.F.; COWDEN, C.J.; DAVIES, A.J.; DOLLING, U.; An Investigation into the Alkylation of 1,2,4-triazole. *Tetrahedron Letters*, v41, p.1297-1301, **2000**. c) KIM, D-K.; KIM, J.; PARK, H-J.; Design, Synthesis, and biological Evaluation of Novel 2-pyridinyl-[1,2,4]-triazoles as Inhibitors of Transforming Growth Factors  $\beta$ 1 Type 1 Receptor. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, v12, p. 2013-2020, **2004**.

17. ALVAREZ, R.; VELAZQUEZ, S.; SAN-FELIX, A.; AQUARO, S.; CLERCQ, E.D.; PERNO, C.; KARLSSON, A.; BALZRINI, J.; CAMARAZA, M.J.; 1,2,3-Triazole-[2,5-Bis-O-(tert-butyl dimethylsilyl)-beta-D-ribofuranosyl]-3'-spiro-5''-(4''-amino-1'',2''-oxathiazole 2'',2''-dioxide) (TSAO) Analogs: Synthesis and Anti-HIV Activity, *J. Med. Chem.* n.37, p.4185-4194, **1994**.

18. GNIN, M.J., ALWINE, D.A.; ANDERSON, D.J., BARBACHYN, M.R., EMMERT, E.; GARMON, S.A.; GRABER, D.R.; GREGA, K.C.; HESTER, J.B.; HUTCHINSON, D.K.; MORRIS, J.; REISCHER, R.J.; FORD, C.W.; ZURENKO, G.E.; HAMEL, J.C.; SCHAADT, R.D.; STAPERT, D.; YAGI, B.H.; Substituent Effects on the Antibacterial Activity of Nitrogen-Carbon-Linked (Azolylphenyl) Oxazolidinones with Expanded Activity Against the Fastidious Gram-Negative Organisms *Haemophilus Influenzae* and *Moraxella Catarrhalis* *J.Med.Chem.* v.43, p. 953-970, **2000**.



19. PALHAGEN, S.; CANGER, R.; HENRIKSEN, O.; van PARYS, J.A.; RIVIERE, M-E.; KAROLCHYK, M.A.; Rufinamide: A Double-Blind, Placebo-Controlled Proof of Principle Trial in Patients with Epilepsy . *Epilepsy Research* v.43, p.115-124, **2001**.
20. KATRINSKI, A.R.; RESS, C.W.; In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compound*, Pergamon Press Ltd. New York, v.5, p.669-732, **1984**.
21. PADWA, A.; *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley & Sons: New York, v.1, **1984**.
22. GOTHELF, K.N.; JØRGENSEN, K.A.; Asymmetric 1,3-dipolar Cycloaddition Reactions. *Chem. Rev.*, v. 98, p. 863-909, **1998**.
23. SUSTMANN, R.; A Simple Model for Substituent Effect In Cycloaddition Reactions I. 1,3- dipolar Cycloadditions. *Tet. Lett* .v.29, p.2717-2720, **1971**.
24. HOWELL, S.J.; SPENCER, N.; PHILIP, D., Recognition-Mediated Regiocontrol of a Dipolar Cycloaddition Reaction, *Tetrahedron*, v.57, p. 4945-4954, **2001**
25. ROSTOVTSEV, V. V.; GREEN, L. G.; FOKIN, V., V.; SHARPLESS, K., B.; A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angw. Chem. Int. Ed.* v. 41, n° 14, p. 2596-2599, **2002**.
26. TORNOE, C. W.; CHRISTENSEN, C.; MELDAL, M.; Peptidotriazoles on Solid Phase: 1,2,3-Triazoles By Regiospecific Cooper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.* v. 67, p. 3037-3064, **2002**.
27. WANG, Q.; CHAN, T. R.; HILGRAF, R.; FOKIN, V. V.; SHARPLESS, K. B.; FINN, M. G.; Bioconjugation by Cooper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne [3+2] Cycloaddition. *J. Am. Chem. Soc.* v. 125, p. 3192-3193, **2003**.
28. SHINTANI, R.; FU, G. C.; A new Cooper-Catalyzed [3+2] Cycloaddition: Enantioselective Coupling of Terminal Alkynes with Azomethine Imines to Generate Five-Membered Nitrogen Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* v. 125, p. 10778-10779, **2003**.
29. FELDMAN, A. K.; COLASSON, B.; FOKIN, V. V.; One-Pot Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles From in Situ Generated Azides. *Organic Letters* v. 6, n° 22, p. 3897-3899, **2004**.
30. WU, Y. M.; DENG, J.; FANG, X.; CHEN, O. Y; Regioselective Synthesis of Fluoroalkylated [1,2,3]-Triazoles by Huisgen Cycloaddition. *Journal of Fluorine Chemistry* v. 125, p. 1415-1423, **2004**.

31. HIMO, F.; LOVELL, T.; HILGRAF, R.; ROSTVTSEV, V. V.; NOODLEMAN, L.; SHARPLESS, K. B.; FOLKIN, V. V.; Cooper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* v. 127, n.1, p. 210-216, **2005**.
32. GALLARDO, H.; ELY, F.; BORTOLUZZI, A. J.; CONTE, G. *Liq. Cryst.*, **2005**, 32, 667.
33. . ELY, F.; Tese (Doutorado em química), Florianópolis, **2004**. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.
34. a) ARIZA, X.; PINEDA, O.; VILARRASA, J.; SHIPPS, G. W. JR.; MA, Y.; DAÍ, X.; Bocdene and Mocdene Derivatives of Catechols and Catecholamines. *Organic Letters* v. 3, n° 9, p. 1399-1401, **2001**. b) LU, C.; LU, X.; Tandem Reactions to Construct Heterocycles via Phosphine-Catalyzed Umpolung Addition and Intramolecular Conjugate Addition. *Organic Letters* v. 4, n° 26, p. 4677-4679, **2002**. c) LAM, J. W. Y.; DONG, Y.; CHEUK, K. K. L.; TANG, B. Z.; Helical Disubstituted Polyacetylenes: Synthesis and Chiroptical Properties of Poly(phenylpropiolate)s. *Macromolecules* v. 36, p. 7927-7938, **2003**. d) RAMACHANDRAN, P. V.; RUDD, M. T.; REDDY, M. V. R.; Stereoselective Synthesis of Hex-2-(E)-en-4-yn-1,6-dioates and E,Z-muconic Acid Diesters Via Organo-Catalyzed Self-Coupling of Propiolates. *Tetrahedron Letters* v. 46, p. 2547-2549, **2005**.
35. HARTUNG, H.; STETTLER, A.; WEISSFLOG, W.; Crystal Structures of Mesogens with a Bent Molecular Shape: 4,6-dichloro-1,3-phenylenebis-[4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoates]. *Jornal of Molecular Structure* v.526,p. 31-40, **2000**.
- 36.a) HIGHET, R. J.; WILDMAN, W. C.; Solid Manganese Dioxide as an Oxidizing Agent. *J. Am. Chem. Soc.* p. 4399-4401, **1955**. b) COREY, E. J.; GILMAN, N. W., GANEM, B. E; New Methods for the Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids and Esters. *J. Am. Chem. Soc.* 90:20, p. 5616-5617, **1968**. c) LOU, J. D.; XU, Z. N.; Solvent Free Oxidation of Alcohols with Manganese Dioxide. *Tetrahedron Letters* v. 43, p. 6149-6150. **2002**.
37. MORRISON, R.; BOYD, R.; Química Orgânica, 13ª edição, **1996**.
38. CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J; Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis, 3ª edição, **1990**.
39. SILVA, L.da; Síntese de Cristais Líquidos Convencionais Derivados do Fenilizoxasol. (Doutorado em química), Florianópolis, **1997**. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.
40. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 3ª edição, **1979**.